

dis. Erlangen

ÜBER METHYL-PYRENE

Von Siegfried Scheler Unterlauter bei Coburg

ÜBER METHYL-PYRENE

*Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen*

*zur
Erlangung der Doktorwürde*

vorgelegt von
SIEGFRIED SCHELER
aus Unterlauter bei Coburg

1960

Druck: Druck- und Verlagsanstalt Neue PRESSE GmbH., Coburg

7542 / 67

*Als Dissertation genehmigt
von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen*



Tag der mündlichen Prüfung: 23. November 1960

Dekan: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E. Buchta

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Herrn Professor Dr. E. Buchta, unter dessen Leitung diese Arbeit stand, danke ich herzlich für viele Ratschläge und Belehrungen sowie für das meiner Arbeit stets entgegengebrachte Interesse.

*Die vorliegende Arbeit wurde
im Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen
in der Zeit von Januar 1958 bis Januar 1960 ausgeführt.*

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

1. Einleitung

a) Vorkommen und Synthesen bekannter Methyl-pyrene	11
b) Bezifferung des Pyrenringsystems	12
c) Cancerogene Eigenschaften einiger Pyren-Derivate	12

2. Darstellung der Ausgangsstoffe

a) Methyl-tetralone-(1)	14
b) Vinyl-(β -carbomethoxy-äthyl)-keton	17

3. Aufbauprinzip für Methyl-pyrene

a) 2-Hydroxymethylen-tetralon-(1)-Derivate	18
b) Michael-Additionen mit Vinyl-(β -carbomethoxy-äthyl)-keton; theoretische Deutung des Reaktionsablaufes	19
c) Phenanthren-essigsäure-(4)-Derivate, erhalten durch "Intramolekulare- Stobbe-Kondensation"; theoretische Deutung der Reaktion	21
d) Keto-hydroxy-pyren-Derivate	22
e) Methyl-pyrene	23
f) Synthese des 3-Methyl-pyrens, ausgehend vom 7-Methyl-tetralon-(1)- carbonsäure-(2)-äthylester	24

4. Synthese von Methyl-pyrenen, durch Umsetzung von Keto-pyren-Derivaten mit Methylmagnesiumjodid

26

5. Synthese eines Diketo-pyren-Derivates

27

6. UV-Absorptionsspektren, Diskussion und Tabellen

28

7. Strukturbeweise

- a) β -(2,3,4-Trimethyl-benzoyl)- und β -(3,4,5-Trimethyl-benzoyl)-propionsäure als Isomerengemisch; durch das UR-Spektrum bewiesen 31
- b) 5,6,7-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin; durch Überführung in 5,6,7-Trimethyl-naphthalin und durch sein UR-Spektrum erkannt 34

Experimenteller Teil

β -(2,3,4-Trimethyl-benzoyl)- und β -(3,4,5-Trimethyl-benzoyl)-propionsäure (IId+d')	36
6-Keto-3-aryl-1,4,5,6-tetrahydro-pyridazine III (b,c,d+d')	37
6-Keto-3-(3,4-dimethyl-phenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-pyridazin (III b)	37
6-Keto-3-(2,4-dimethyl-phenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-pyridazin (III c)	37
6-Keto-3-(2,3,4-trimethyl-phenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-pyridazin und 6-Keto-3-(3,4,5-trimethyl-phenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-pyridazin (III d+d')	37
γ -Aryl-buttersäuren IV(b,c,d+d')	38
γ -(3,4-Dimethyl-phenyl)-buttersäure (IV b)	38
γ -(2,4-Dimethyl-phenyl)-buttersäure (IV c)	38
γ -(2,3,4-Trimethyl-phenyl)- und γ -(3,4,5-Trimethyl-phenyl)-buttersäure (IVd+d')	38
Methyl-tetralon-(1) (Vc,Vd+d',VIIIa,VIII b,Xa)	39
5,7-Dimethyl-tetralon-(1) (Vc) und sein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon	39
5,6,7-Trimethyl- und 6,7,8-Trimethyl-tetralon-(1) (Vd+d')	39
4,6,7-Trimethyl-tetralon-(1) (VIII a)	39
4,5,7-Trimethyl-tetralon-(1) (VIII b)	40
4-Methyl-tetralon-(1) (Xa)	40
4,7-Dimethyl-tetralon-(1) (Xb) und sein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon	40
2-Hydroxymethylen-tetralon-(1)-Derivate XI (a,b,c,d,e,f,g)	41
2-Hydroxymethylen-4-methyl-tetralon-(1) (XI a)	41
2-Hydroxymethylen-7-methyl-tetralon-(1) (XI b)	41
2-Hydroxymethylen-4,7-dimethyl-tetralon-(1) (XI c)	41
2-Hydroxymethylen-6,7-dimethyl-tetralon-(1) (XI d)	42
2-Hydroxymethylen-5,7-dimethyl-tetralon-(1) (XI e)	42
2-Hydroxymethylen-4,6,7-trimethyl-tetralon-(1) (XI f)	42
2-Hydroxymethylen-4,5,7-trimethyl-tetralon-(1) (XI g)	42

Michael-Additions-Verbindungen XII (a,b,c,d,e,f,g) als Rohprodukte	42
Phenanthren-essigsäure-(4)-Derivate XV (a,b,c,d,e,f,g)	43
3-Keto-9-methyl-1,2,3,9,10,10a-hexahydro-phenanthren-essigsäure-(4) (XVa) . . .	43
3-Keto-6-methyl-1,2,3,9,10,10a-hexahydro-phenanthren-essigsäure-(4) (XV b) . .	43
3-Keto-6,9-dimethyl-1,2,3,9,10,10a-hexahydro-phenanthren-essigsäure-(4) (XVe) .	44
3-Keto-6,7-dimethyl-1,2,3,9,10,10a-hexahydro-phenanthren-essigsäure-(4) (XV d) .	44
3-Keto-6,8-dimethyl-1,2,3,9,10,10a-hexahydro-phenanthren-essigsäure-(4) (XVe) .	44
3-Keto-6,7,9-trimethyl-1,2,3,9,10,10a-hexahydro-phenanthren-essigsäure-(4) (XV f)	44
3-Keto-6,8,9-trimethyl-1,2,3,9,10,10a-hexahydro-phenanthren-essigsäure-(4) (XVg)	44
3-Keto-6-methyl-1,2,3,9,10,10a-hexahydro-phenanthren-essigsäure-(4) (XV b) . .	45
Keto-hydroxy-pyren-Derivate XVI (a,b,c,d,e,f,g)	45
5-Keto-7-hydroxy-1-methyl-1,2,2a,3,4,5-hexahydro-pyren (XVIa)	45
5-Keto-7-hydroxy-8-methyl-1,2,2a,3,4,5-hexahydro-pyren (XVI b) und sein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon	46
5-Keto-7-hydroxy-1,8-dimethyl-1,2,2a,3,4,5-hexahydro-pyren (XVI c)	46
5-Keto-7-hydroxy-8,9-dimethyl-1,2,2a,3,4,5-hexahydro-pyren (XVI d)	46
5-Keto-7-hydroxy-8,10-dimethyl-1,2,2a,3,4,5-hexahydro-pyren (XVI e)	46
5-Keto-7-hydroxy-1,8,9-trimethyl-1,2,2a,3,4,5-hexahydro-pyren (XVI f)	47
5-Keto-7-hydroxy-1,8,10-trimethyl-1,2,2a,3,4,5-hexahydro-pyren (XVI g)	47
Methyl-pyrene XVII (a,b,c,d,e,f,g)	47
1-Methyl-pyren (XVII a)	48
3-Methyl-pyren (XVII b) und sein Pikrat	49
2,5-Dimethyl-pyren (XVII c)	49
3,4-Dimethyl-pyren (XVII d)	49
3,5-Dimethyl-pyren (XVII e) und sein Pikrat	49
2,3,5-Trimethyl-pyren (XVII g) als Pikrat	50
2,4,5-Trimethyl-pyren (XVII f)	50
3-Methyl-pyren-Synthese, ausgehend vom 2-Carbäthoxy-7-methyl-tetralon-(1) . . .	51
2-Carbäthoxy-2-(3-keto-5-carbomethoxy-pentyl)-7-methyl-tetralon-(1) (XIX) . .	51
3-Keto-6-methyl-10a-carbäthoxy-1,2,3,9,10,10a-hexahydro-phenanthren- essigsäure-(4) (XX)	51
2a-Carbäthoxy-5-keto-7-hydroxy-8-methyl-1,2,2a,3,4,5-hexahydro-pyren (XXI) und sein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon	52
Produkt nach der Zinkstaubdestillation	52
Dehydrierung des Zinkstaubdestillationsproduktes zum 3-Methyl-pyren (XVII b)	53
Methyl-pyrene XXIV (a,b,c) aus XVI (a,e) und XXVI durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid	53
Synthese der Rohalkohole XXIII (a,e) und XXVII	54
1,5-Dimethyl-pyren (XXIVa)	54

3,5,8-Trimethyl-pyren (XXIV b)	54
2,3,5,10-Tetramethyl-pyren (XXIVe)	55
Synthese des Diketo-pyren-Derivates XXVI	55
3-Keto-6,8-dimethyl-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-phenanthren-essigsäure-(4)(XXV)	55
5,7-Diketo-8,10-dimethyl-1,2,2a,3,4,5,5a,5b,6,7-decahydro-pyren (XXVI)	55
3-(2,3,4-Trimethyl-phenyl)- u. 3-(3,4,5-Trimethyl-phenyl)-butanol-(1)(XXVIIId + d')	56
Darstellung der Rohbromide XXIX (d + d')	56
Reduktion der Rohbromide XXIX (d + d') zu 1-Butyl-1,2,3,4-trimethyl- und 1-Butyl-3,4,5-trimethyl-benzol (XXX d + d')	56
Rohtosylate XXXI (d + d') aus XXIII (d + d')	57
5,6,7-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (XXXIII)	57
5,6,7-Trimethyl-naphthalin (XXXIV)	57

Anhang

UV- und UR-Absorptionsspektren (Anmerkungen)	59
--	----

UV-Absorptionsspektren

Pyren (Abb. 1)	60
1-Methyl-pyren (XVII a) (Abb. 2)	61
3-Methyl-pyren (XVII b) (Abb. 3)	62
2,5-Dimethyl-pyren (XVII c) (Abb. 4)	63
3,5-Dimethyl-pyren (XVII e) (Abb. 5)	64
1,5-Dimethyl-pyren (XXIV a) (Abb. 6)	65
3,5,8-Trimethyl-pyren (XXIV b) (Abb. 7)	66
2,4,5-Trimethyl-pyren (XVII f) (Abb. 8)	67

UR-Absorptionsspektren

1-Butyl-2,3,4-trimethyl- und 1-Butyl-3,4,5-trimethyl-benzol (XXX d + d') als Isomerengemisch (Abb. 9)	68
5,6,7-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (XXXIII) (Abb. 10)	69

Theoretischer Teil

Einleitung

Vorkommen und Synthesen bekannter Methyl-pyrene

Seit der Entdeckung und ersten Bearbeitung des Pyrens durch C. GRAEBE¹⁾ im Jahre 1871 hat dieser Kohlenwasserstoff und einige seiner Derivate wiederholt das Interesse der Chemiker erweckt. Man wußte zwar schon damals, daß Pyren in den hochsiedenden Anteilen des Steinkohlenteers und im "Stuppfett" der Quecksilberverhüttung vorkam. Die Anreicherung und Isolierung jedoch bereitete mit den damals bekannten Methoden erhebliche Schwierigkeiten und lieferte nur sehr wenig Material. Erst als man größere Mengen davon herstellen konnte und E. BAMBERGER und M. PHILIP²⁾ die Konstitution des Kohlenwasserstoffs aufklärten, setzten umfassende Arbeiten auf dem Pyrengebiet ein.

Von den uns interessierenden Methyl-pyrenen sind alle theoretisch möglichen Monomethyl-pyrene (1-Methyl-^{3,4,5}), 3-Methyl-⁶), 4-Methyl-pyren^{6,7)} bekannt und ihre Konstitution durch Synthese gesichert. Sie kommen — besonders 4-Methyl-pyren — im Steinkohlenteer vor und reichern sich neben Pyren, Chrysen und anderen polykondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen im Rückstand (Bitumen) der Steinkohlenteer-Destillation an. Hieraus können sie nach einem Verfahren, das von O. KRUBER und G. GRIGOLEIT⁸⁾ in den deutschen Teeraufbereitungswerken in Duisburg-Meiderich entwickelt wurde, in größeren Mengen isoliert werden.

In jüngster Zeit konnten J. BONNET und S. NEUKOMM⁹⁾ neben Pyren, 3,4-Benz-pyren und 3,4,9,10-Dibenz-pyren auch 1-Methyl- und 3-Methyl-pyren im Zigarettenrauch spektrophotometrisch nachweisen.

1) Liebigs Ann.Chem. 158, 285 (1871)

2) Liebigs Ann.Chem. 240, 147 (1887)

3) W. E. Bachmann u. R. O. Edgerton, J. Amer.chem.Soc. 62, 2971 (1940)

4) H. Dannenberg u. H. Brachert, Chem.Ber. 84, 504 (1951)

5) M. S. Newman, J.org.Chemistry 16, 860 (1951)

6) H. Vollmann, H. Becker, M. Corell u. H. Streeck, Liebigs Ann.Chem. 531, 36 (1937)

7) J. W. Cook u. C. L. Hewett, J.chem.Soc. [London] 1934, 366

8) Chem.Ber. 87, 1895 (1954)

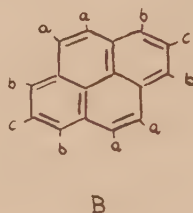
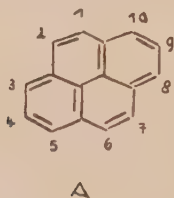
9) Helv.chim.Acta 39, 1729 (1956)

Sechs isomere Dimethyl-pyrene (1,2-Dimethyl-⁴), 2,5-Dimethyl-¹⁰), 3,4-Dimethyl-^{11,12}), 3,5-Dimethyl-¹⁰), 3,8-Dimethyl-¹⁰) und 4,9-Dimethyl-pyren¹³) sind bis heute mit Sicherheit bekannt. Nach Untersuchungen, die in den Werken der früheren I. G. Farbenindustrie¹⁴) ausgeführt wurden, sollen auch Dimethyl-pyrene neben Monomethyl-pyrenen und anderen Verbindungen bei der destruktiven Hydrierung von Steinkohlenteer entstehen. Die Stellung der Methylgruppen ist bei diesen Dimethyl-pyrenen aber noch unbestimmt.

Von höher methylierten Pyrenen sind bis jetzt nur 3,5,8-Trimethyl-¹⁰), 2,3,4-Trimethyl-¹¹) und 3,5,8,10-Tetramethyl-pyren¹⁰) bekannt.

Bezifferung des Pyren-Ringsystems

Die Bezifferung des Pyren-Ringsystems geschieht nach einem Vorschlag von M. RICHTER¹⁵), wie sie im Formelbild A wiedergegeben ist.



Diese Bezifferung hat sich in der deutschen chemischen Literatur eingeführt und soll auch in vorliegender Arbeit verwendet werden.

Aus der Struktursymmetrie des Pyrens ist abzuleiten, daß die Stellungen 1,2,6 und 7, ferner 3,5,8 und 10 sowie schließlich 4 und 9 in jeder Gruppe unter sich gleichwertig sind (Stellungen a, b und c im Formelbild B). Hieraus ergibt sich rein rechnerisch die Existenz von

- 3 stellungsisomeren Mono-Derivaten,
- 18 Di-Derivaten bei gleichen Substituenten und
- 24 Di-Derivaten bei ungleichen Substituenten.

Cancerogene Eigenschaften einige Pyren-Derivate

In den letzten 25 Jahren hat die Bearbeitung des Problems der Entstehung des Krebses von der chemischen Seite her eine wesentliche Förderung erfahren. Die Fortschritte in der Chemie der aromatischen Kohlenwasserstoffe haben dazu in entscheidendem Maße beigetragen.

Zur experimentellen Krebserzeugung sind Steinkohlenteer und Teerpech von größter Bedeutung geworden. So konnten durch Aufpinseln von Stein-

10) Monique de Clercq u. R. H. Martin, Bull.soc.chim.Belges 64, 367 (1955)

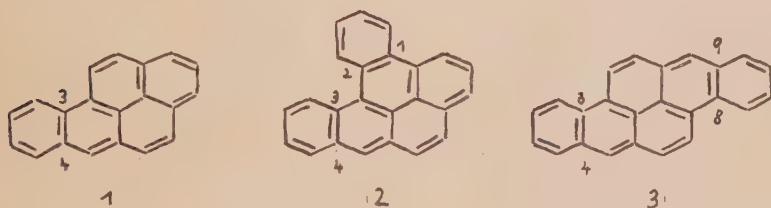
11) Nicole Defay u. R. H. Martin, Bull.soc.chim.Belges 64, 220 (1955)

12) G. R. Clemons u. N. D. Ghatge, J.chem.Soc. [London] 1956, 1068

13) F. Runge u. A. Meckelburg, Chem.Ber. 86, 373 (1953)

14) Franz. Pat. 816 162 u. Zus.-Pat. 49 332 (C. 1937 II, 3846 u. C. 1939 I, 3832)

kohlenteer auf die Haut von Kaninchen und Mäusen bösartige Geschwülste (Tumoren) erzeugt werden. Da der Steinkohlenteer nun ein außerordentlich kompliziertes Gemisch der verschiedensten Verbindungen ist, war die Suche nach diesen cancerogenen Stoffen sehr schwierig. Erst als sich E. CLAR und Mitarbb. der Synthese mehrkerniger Kohlenwasserstoffe zuwandten, konnten systematisch gelenkte Untersuchungen einsetzen. So erwiesen sich bei Testversuchen, die im Royal Cancer Hospital (London) durchgeführt wurden, neben einigen Anthracen-Derivaten vor allem das im Steinkohlenpech vorkommende 3,4-Benz-pyren (1)¹⁶ als stark cancerogen. Ferner erzeugt auch das von E. CLAR¹⁷ dargestellte 1,2,3,4-Dibenz-pyren (2) sowie das 3,4,8,9-Dibenz-pyren (3) nach kurzer Zeit Carcinome auf der Haut von Versuchstieren. Ob die für manche Tiere cancerogenen polykondensierten Kohlenwasserstoffe, wie 3,4-Benz-pyren, auch für den Menschen cancerogen wirken, ist nicht sicher. In Versuchen bewirkte jedenfalls 3,4-Benz-pyren nach monatelanger Pinselung auf der menschlichen Haut keinen Krebs.



Das Pyren selbst und sein 4-Methyl-Derivat wurden im National Cancer Institute, Bethesda (USA) getestet. Beide Verbindungen waren nicht cancerogen. Von den noch bekannten Methyl-pyrenen ist in der einschlägigen chemischen Literatur nichts über krebserzeugende Wirkung zu finden.

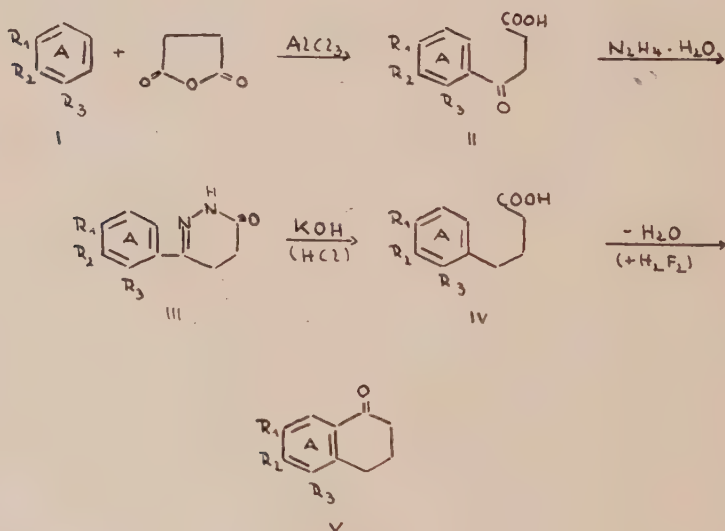
15) Lexikon d. Kohlenstoffverbindungen III, Auflage 1910, S. 25 unter Nr. 338; zitiert nach H. Vollmann u. Mitarbb., Liebigs Ann.Chem. 531, 4 (1937)

16) J. W. Cook, C. L. Hewett u. I. Hieger, J.chem.Soc. [London] 1933, 396

17) Ber.dtsch.chem.Ges. 63, 112 (1930), Amer. Pat. 2 172 020; Ber.dtsch.chem.Ges. 72, 1645 (1939)

Methyl-tetralone-(1)

In der vorliegenden Arbeit werden die schon bekannten 1-Methyl-, 3-Methyl-, 2,5-Dimethyl-, 3,4-Dimethyl-, 3,5-Dimethyl- und 3,5,8-Trimethyl-pyrene sowie die noch nicht beschriebenen 1,5-Dimethyl-, 2,3,5-Trimethyl-, 2,4,5-Trimethyl- und 2,3,5,10-Tetramethyl-pyrene nach einem vor kurzer Zeit durch E. BUCHTA und W. BAYER¹⁸⁾ ausgearbeiteten neuen Aufbau- prinzip für kondensierte Aromaten synthetisiert. Als Ausgangsstoffe dienen die entsprechenden, methylierten α -Tetralone und Vinyl-(β -carbo- methoxy-äthyl)-keton. Die Darstellung dieser α -Tetralone mit den Methyl- gruppen im Ring A geschah auf dem durch nachstehende Formelbilder auf- gezeichneten Weg:



- $R_1 = CH_3, R_2 = R_3 = H$
- $R_1 = R_2 = CH_3, R_3 = H$
- $R_1 = R_3 = CH_3, R_2 = H$
- $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$

Durch Friedel-Crafts-Reaktion der Kohlenwasserstoffe I mit Bernstein- säureanhydrid erhielten wie die β -Aroyl-propionsäuren II¹⁹⁾. Bei der Dar- stellung von II d (s. Seite 36) nach S. H. TUCKER, M. WHALLEY und J. FORREST²⁰⁾ änderten wir nur das Lösungsmittel. An der Stelle von

18) Dissertation W. Bayer, Univ. Erlangen 1958

19) Org.Synth. Vol. II, 568, ibid Coll.Vol. II, 82 (1943)

20) J.chem.Soc. [London] 1949, 3194

Chlorbenzol verwendeten wir Tetrachloräthan, welches auch E. B. BARNETT und F. G. SANDERS²¹⁾ bei der Synthese der β -Xyloyl-propionsäuren benutzten. Wir faßten in 89-proz. Ausbeute eine Ketosäure, die bei 148—149° schmolz (aus Benzol). S. H. TUCKER und Mitarbb. gaben für die gleiche Säure (Ausb. 30 %) einen Schmp. von 142—145° an (aus Benzol/Petroläther). Die Autoren schlossen wohl die Entstehung der isomeren β -(3,4,5-Trimethyl-benzoyl)-propionsäure nicht aus, stellten aber keine Versuche an, diese zu isolieren oder nachzuweisen. Aus eingehenden Untersuchungen, auf die wir später im Rahmen dieser Arbeit näher eingehen (s. S. 31 ff) ging eindeutig hervor, daß wir in der Ketosäure II d nicht eine einheitliche Verbindung vor uns hatten, sondern ein Isomeren-gemisch aus β -(2,3,4-Trimethyl-benzoyl)- und β -(3,4,5-Trimethyl-benzoyl)-propionsäure.

Die Reduktion der Ketogruppe führten wir nach der von G. LOCK²²⁾ vereinfachten Wolff-Kishner-Reaktion mit 89-proz. Hydrazinhydrat durch. Primär entstehen hierbei die 6-Keto-3-aryl-1,4,5,6-tetrahydro-pyridazine (III), die bequem zu isolieren sind und nach dem Umkristallisieren farblose bis schwach gelb gefärbte, kristalline Verbindungen darstellen (siehe Tab. 1). Für die Spaltung mit Ätzkali zu den Säuren IV war eine Isolierung der Verbindungen III nicht notwendig. Die γ -Aryl-buttersäuren IV konnten in Ausbeuten zwischen 70 und 88 % erhalten werden (s. Tab. 2). Ihre Reindarstellung erfolgte durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum. Die analysenreinen Verbindungen gewannen wir durch Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 40—60°) bzw. n-Hexan.

Tabelle 1

6-Keto-3-aryl-1,4,5,6-tetrahydro-pyridazine (III)

Aryl	Schmp. °C	Lösungsm.
3,4-Dimethyl-phenyl	162—163	Methanol
2,4-Dimethyl-phenyl	118—119	n-Propanol
2,3,4-Trimethyl-phenyl und 3,4,5-Trimethyl-phenyl	161—162	Äthanol

Tabelle 2

γ -Aryl-buttersäuren (IV)

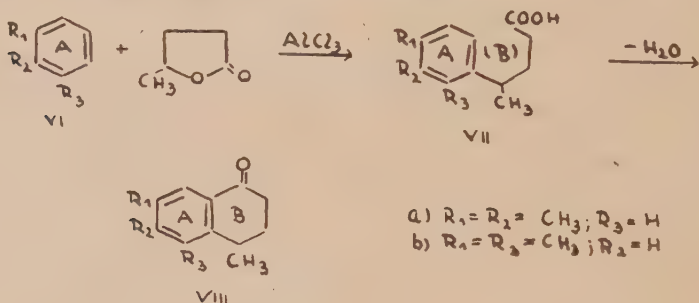
Aryl	Sdp. °C/Torr	Schmp. °C	Lösungsm.	Ausb. %
3,4-Dimethyl-phenyl	183—185/12	54—55	Petroläther	88
2,4-Dimethyl-phenyl	141—144/0,1	78—79	Petroläther	74
2,3,4-Trimethyl-phenyl und 3,4,5-Trimethyl-phenyl	172—175/0,1	94—95	n-Hexan	70

21) J.chem.Soc. [London] 1933, 436

22) Österr. Chemiker-Ztg. 51, 78 (1950)

Die Cyclisierung zu den entsprechenden Methyl-tetralonen-(1) (V) gelang mit wasserfreier Flußsäure²³, mit Polyphosphorsäure²⁴ oder mit 80-proz. Schwefelsäure. Die Verwendung von wasserfreier Flußsäure erwies sich dabei als das eleganteste und beste Verfahren. Wir erzielten Ausbeuten zwischen 80 und 94 % (s. Tab. 3). Gemeinsame Merkmale der α -Tetralon-Derivate: charakteristischer Geruch, Erstarrung zu farblosen, derben Spießen nach der Destillation, Braunfärbung nach längerem Stehenlassen an der Luft.

Die Darstellung der für uns wichtigen α -Tetralone, die sowohl am Ring A als auch am Ring B methyliert sind (VIII), geschah nach W. L. MOSBY²⁵.



Durch Friedel-Crafts-Reaktion von o- und m-Xylol (VI) mit γ -Valerolacton und anschließende Cyclisierung der entstandenen γ -(Dimethyl-phenyl)-valeriansäuren (VII) erhielten wir die α -Tetralone VIII. VIII b wurde nach W. L. MOSBY²⁵ aus dem Säurechlorid von VII b mit Zinntetrachlorid in 92-proz. Ausbeute erhalten. VII a nach W. P. CAMPBELL und M. D. SOFFER²⁶ durch Ringschluß von VII a mit 80-proz. Schwefelsäure. Auch die Cyclisierung mit wasserfreier Flußsäure konnte hier mit Erfolg angewendet werden. Die auf diese Art dargestellten Ketone VII a und VII b waren farblose, ölige Flüssigkeiten von charakteristischem Geruch und ließen sich durch fraktionierte Destillation reinigen (s. Tab. 3).

Über eine elegante α -Tetralon-Synthese berichteten W. E. TRUCE und C. E. OLSON²⁷. Unter Verwendung eines Überschusses an Aluminiumchlorid wurde eine Friedel-Crafts-Reaktion mit Benzol und γ -Butyrolacton durchgeführt. Nach mehrstündiger Reaktionsdauer konnten, ohne Isolierung der primär entstehenden γ -Phenyl-buttersäure, sehr gute Ausbeuten an α -Tetralon erzielt werden. J. CASON, G. J. FONKEN und W. G. DAUBEN²⁸ prüften und übertrugen diese Reaktion auf die Darstellung von 4-Methyl-tetralon-(1) (Xa) aus Benzol und γ -Valerolacton. Xa erhielten wir danach in 90-proz. Ausbeute, während das auf demselben Wege hergestellte 4,7-Dimethyl-tetralon-(1) (Xb) fast quantitativ (94 %) anfiel (siehe Tab. 3).

23) L. E. Fieser u. W. S. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 62, 575 (1940)

24) R. F. Evans u. J. G. Smith, J. chem. Soc. [London] 1954, 799

25) J. Amer. chem. Soc. 74, 2564 (1952)

26) J. Amer. chem. Soc. 64, 422 (1942)

27) J. Amer. chem. Soc. 74, 4721 (1952)

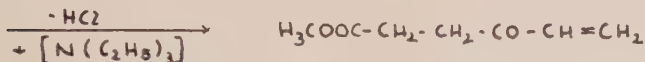
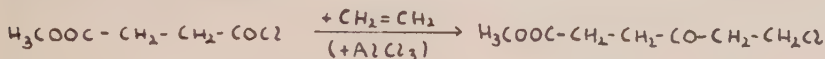
28) Org. Synth. Vol. 35, 95

Tabelle 3
 α -Tetralon-Derivate (V, VIII und X)

	Sdp. °C/Torr	Schmp °C	Ausb. %
4-Methyl	136—137/13	—	90
7-Methyl	138—140/12	31	86
4,7-Dimethyl	141—142/10	—	94
6,7-Dimethyl	162—163/12	49	91
5,7-Dimethyl	163—164/13	49—50	80
4,6,7-Trimethyl	169—171/12	—	85
4,5,7-Trimethyl	155—156/12	—	90
5,6,7-Trimethyl und 6,7,8-Trimethyl	166—168/12	52—53	82

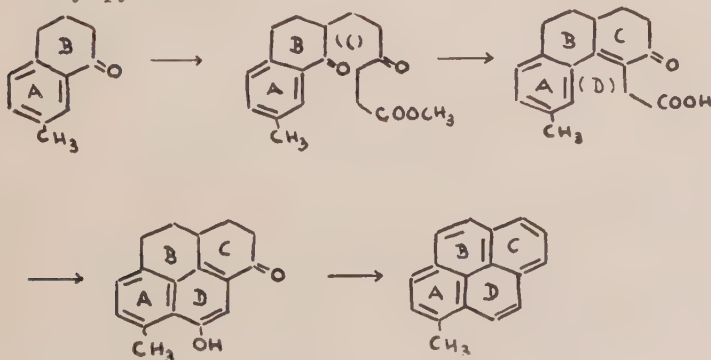
Vinyl-(β -carbomethoxy-äthyl)-keton

Das für unsere Versuche benötigte Vinyl-(β -carbomethoxy-äthyl)-keton erhielten wir nach E. BUCHTA und W. BAYER¹⁸⁾ aus Bernsteinsäuremonomethylester-chlorid²⁹⁾, Äthylen und wasserfreiem Aluminiumchlorid. Das primär gebildete 1-Chlor-5-carbomethoxy-pentanon-(3) spaltet beim Erwärmen mit Triäthylamin Chlorwasserstoff zur gewünschten Vinylkomponente ab.



Aufbauprinzip für Methyl-pyrene

Die von uns beschriebene Synthese von Methyl-pyrenen soll am Beispiel des 3-Methyl-pyrens erläutert werden:

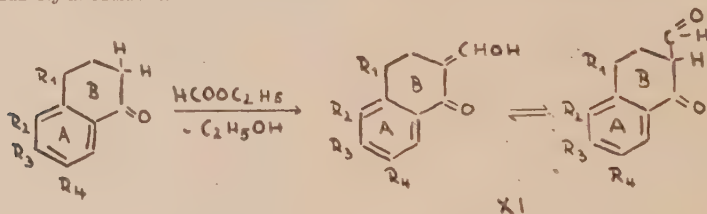


29) P. Ruggli u. A. Maeder, *Helv. chim. Acta* 25, 943 (1942)

Wie die Formelbilder zeigen, enthält das 7-Methyl-tetralon-(1) die Ringe A und B des Pyrenskeletts. Es müßten also noch die Ringe C und D angegliedert werden. Durch Addition des Ketons an Vinyl-(β -carbomethoxy-äthyl)-keton und anschließende zweimalige Cyclisierung sollten dann die "offenen" Ringe C und D zum Pyrenringsystem geschlossen werden. Eliminierung der Keto- und phenolischen Hydroxylgruppe mit anschließender Dehydrierung müßte das gewünschte 3-Methyl-pyren ergeben.

2-Hydroxymethylen-tetralon-(1)-Derivate

Zur Verwirklichung des ersten Reaktionsschrittes war es nötig, ein 2-ständiges acides Wasserstoffatom der Methyl-tetralone zu schaffen, so daß eine "Michael-Addition" mit der Vinylkomponente möglich ist. Wir erreichten dies in allen Fällen durch Einführung einer Hydroxymethylen-gruppe³⁰⁾. Die Kondensation der α -Tetralon-Derivate geschah mit Ameisensäureäthylester und käuflichem Natriummethylat. Gearbeitet wurde in absol. Benzol und wegen der Sauerstoffempfindlichkeit der Reaktionsprodukte in Stickstoffatmosphäre. Primär entstanden die Natriumsalze von XI, die sich teils mit dunkelroter Farbe im Benzol lösten und teils als schwach rote voluminöse Verbindungen ausfielen. Die Salze wurden sofort mit verdünnter Schwefelsäure zu den entsprechenden Verbindungen XI hydrolisiert.



a) $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$

b) $R_4 = \text{CH}_3$; $R_1 = R_2 = R_3 = \text{H}$

c) $R_1 = R_4 = \text{CH}_3$; $R_2 = R_3 = \text{H}$

g) $R_1 = R_2 = R_4 = \text{CH}_3$; $R_3 = \text{H}$

d) $R_3 = R_4 = \text{CH}_3$; $R_1 = R_2 = \text{H}$

e) $R_2 = R_4 = \text{CH}_3$; $R_1 = R_3 = \text{H}$

f) $R_1 = R_3 = R_4 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{H}$

Bei der anschließenden Extraktion der Substanzen mit 2n Pottasche-Lösung aus der Benzolphase fiel auf, daß gerade diejenigen Hydroxymethylen-Verbindungen sich in der schwach alkalischen wäßrigen Phase am wenigsten lösten, deren Natriumsalze in Benzol gut löslich waren. In diesen Fällen wurde, ohne alkalisch zu extrahieren, sofort die Benzol-lösung aufgearbeitet und das so erhaltene Rohprodukt der fraktionierten Destillation im Hochvakuum unter Stickstoff unterworfen. Wir erhielten dünnflüssige bis zähe gelbe Öle, die zwischen 120—150° im Hochvakuum überdestillierten und früher oder später bei Raumtemperatur erstarrten (s. Tab. 4). Längeres Stehenlassen an der Luft bewirkte eine Rotfärbung, die wahrscheinlich von Zersetzungs- und Polymerisationsprodukten her-rührt. Beim Versetzen mit einer alkoholischen FeCl_3 -Lösung wurde eine intensive Violettfärbung beobachtet, die nach Zugabe von Wasser nach hellgrün umschlug.

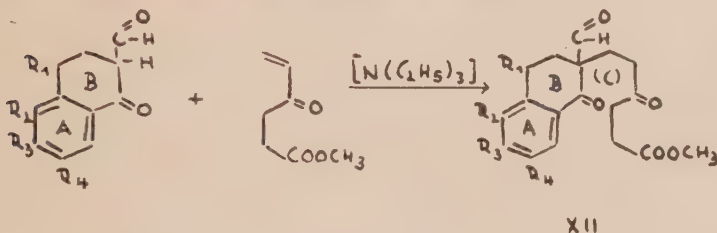
30) vgl. z. B. R. B. Turner, D. E. Nettleton u. R. Ferebee, J. Amer. chem. Soc. 78, 5923, (1956)

Tabelle 4

2-Hydroxymethylen-tetralon-(1)-Derivate (XI)

	Sdp. °C/Torr	Ausb. %
4-Methyl	124—126/0,2	80
7-Methyl	130—132/0,1	81
4,7-Dimethyl	122—123/0,4	76
6,7-Dimethyl	145—146/0,1	78
5,7-Dimethyl	135—137/0,05	86
4,6,7-Trimethyl	135—138/0,1	93
4,5,7-Trimethyl	126—127/0,2	71

Die Hydroxymethylen-Verbindungen XI, die mit ihrer tautomeren Formylform im Gleichgewicht stehen, setzten wir nach Michael mit Vinyl-(β -carbomethoxy-äthyl)-keton zu den Tetralon-Derivaten XII um.



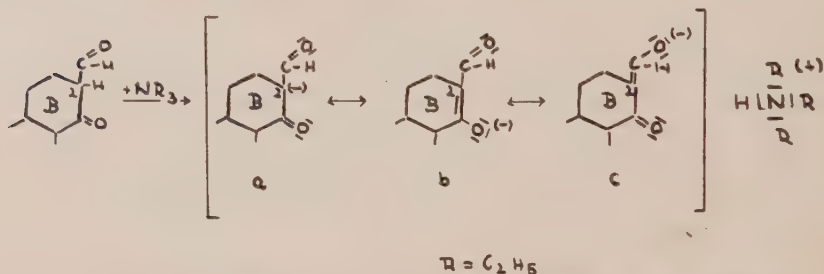
Michael-Additionen mit Vinyl-(β -carbomethoxy-äthyl)-keton; theoretische Deutung des Reaktionsablaufes

Anfangs versuchten wir, ein von E. BUCHTA und W. BAYER¹⁸⁾ angewandtes Verfahren auf unsere Verhältnisse zu übertragen. Absol. Benzol und absol. Methanol im Verhältnis 2:1 dienten als Lösungsmittel und Natriummethylat als Katalysator. Wegen unbefriedigender Ausbeute (12 %) — durchgeführt mit 2-Hydroxymethylen-7-methyl-tetralon-(1) — verließen wir jedoch diese Methode wieder.

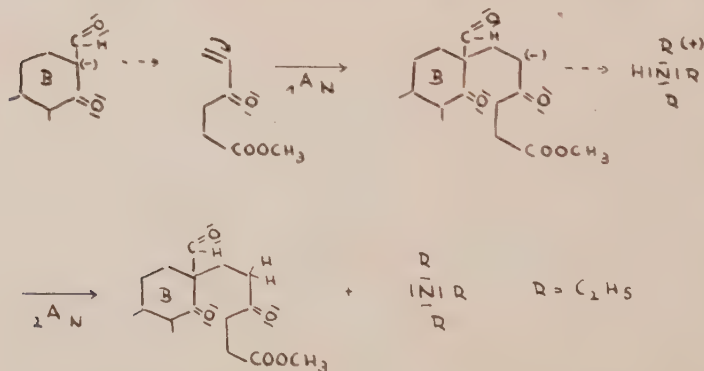
Besser erwies sich das von R. B. TURNER, D. E. NETTLETON und R. FEREBEE³⁰⁾ beschriebene Additionsverfahren. Beide Reaktionspartner werden miteinander vermischt, einige Tropfen Triäthylamin zugegeben und 2—3 Tage bei Raumtemperatur stengelassen. Bei festen Hydroxymethylen-Verbindungen wurde in wenig absol. Benzol gelöst, die Vinylkomponente und Triäthylamin zugegeben und ebenfalls einige Tage bei Raumtemperatur gehalten. Wir konnten so Ausbeuten von 70—80 % an rohen, zähflüssigen rotbraunen Additions-Verbindungen erzielen.

Die Verbindungen XII konnten nach wiederholt durchgeführten Versuchen weder zur Kristallisation gebracht noch durch Hochvakuumdestillation rein dargestellt werden. Letztere Operation führte immer zu hellbraunen glasigen Verharzungsprodukten.

Durch die polare Formyl- und Ketogruppe wird das C₂-Atom von XI so stark positiv induziert, daß die Abspaltung des Wasserstoffatoms sehr erleichtert wird. Der Zusatz basischer Stoffe — wie in unserem Falle Triäthylamin oder Natriummethylat — wirkt reaktionsbeschleunigend (katalytisch), da diese durch Abfangen der Protonen die Bildung des reaktiven Carbeniat-Ions günstig beeinflusst. Dieses Carbeniat-Ion kann in drei mesomeren Grenzstrukturen auftreten, von denen in unserem Fall wahrscheinlich die polare Form a zur Reaktion kommt:



Die nun folgende Addition besteht aus zwei Angriffen des gleichen Typs: zuerst des Carbeniat-Ions auf die Doppelbindung des Vinyl-(β-carbomethoxy-äthyl)-ketons und danach des gebildeten Ions auf das Triäthylammonium-Ion. Derartige ionische Additionen bezeichnet man auch als "nucleophile Additionen", da sie von elektronenreichen Verbindungen in zwei aufeinanderfolgenden "nucleophilen Angriffen" verursacht werden.



$1AN$ = Nucleophiler Angriff 1
 $2AN$ = Nucleophiler Angriff 2

$1AN + 2AN = 1AN \cdot 2AN$
 Nucleophile Addition
 (Gesamtreaktion)

Aus der Übersicht ist auch die katalytische Wirkung des Triäthylamins zu erkennen. Es fungiert hierbei als Protonenüberträger, indem es das abgespaltene Wasserstoffatom der Hydroxymethylen-Verbindung in Form des Triäthylammoniumkomplexes an das Carbeniat-Ion abgibt und dabei selbst wieder in Triäthylamin übergeht.

Phenanthren-essigsäure-(4)-Derivate, erhalten durch "Intramolekulare-Stobbe-Kondensation"; theoretische Deutung der Reaktion

Der nächste Schritt bestand nun darin, den Diketo-carbonsäureester XII zum Phenanthrenringsystem zu schließen. Dies sollte durch Wasserabspaltung zwischen dem Sauerstoffatom der Ketogruppe (C_1) und den zwei Wasserstoffatomen der Methylengruppe am C_4 der Seitenkette erfolgen.

Zu diesem Zweck brachten wir die rohen Addukte XII, die durch Extraktion mit 2n Pottasche-Lösung von nichtumgesetztem XI befreit wurden, mit Natriummethylat in absol. Methanol zur Reaktion. Sämtliche auf diese Weise dargestellten Ketosäuren XV ließen sich aus Essigester umkristallisieren und fielen in farblosen Kristallen an (s. Tab. 5).

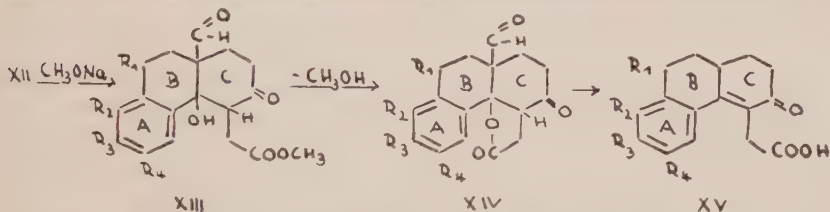
Tabelle 5

3-Keto-1,2,3,9,10,10a-hexahydro-phenanthren-essigsäure-(4)-Derivate (XV)

	Schmp. °C	Lösungsm.	Ausb. *) %
9-Methyl	171	Essigester	51
6-Methyl	147	Essigester	24
6,9-Dimethyl	191—192	Essigester	42,3
6,7-Dimethyl	172—173	Essigester	37,6
6,8-Dimethyl	165	Essigester	76,7
6,7,9-Trimethyl	175—176	Essigester	38,5
6,8,9-Trimethyl	172—173	Essigester	35,2

*) bezogen auf das jeweilige rohe Addukt XII

Die Bildung der Säuren XV aus XII dürfte nach dem Schema einer "Intramolekularen Stobbe-Kondensation" verlaufen, wie sie von E. BUCHTA und W. BAYER¹⁸⁾ bei ähnlich gebauten Verbindungen angenommen wird.

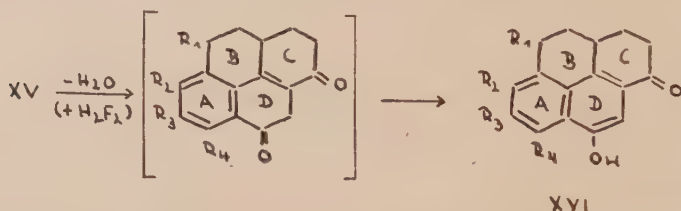


Die Ester XII liefern unter Einwirkung des basischen Kondensationsmittels zunächst die Aldole XIII, welche durch Abspaltung von Methanol in die Lactone XIV übergehen. Diese lagern sich unter dem Einfluß des Natriummethylats in die isomeren β,γ -ungesättigten Säuren XV um, die zunächst in Form ihrer Natriumsalze anfallen. Die Abspaltung der angulären Formylgruppe als Natriumformiat erfolgt bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte durch alkalische Hydrolyse.

Für die Darstellung der Verbindungen XV wurde auch eine oft gebräuchliche Ringschlußreaktion angewandt. Das von nicht umgesetztem Ausgangsmaterial befreite rotbraune Michael-Addukt XII brachten wir mit wäŕr.-methanolischer Kalilauge zur Reaktion. Die Ausbeute — durchgeführt bei der Verbindung XVb — betrug etwa 19 %.

Keto-hydroxy-pyren-Derivate

Die Angliederung des Ringes D zum Pyren-Ringsystem geschah durch Wasseraustritt zwischen der Carboxylgruppe und dem Wasserstoffatom am Kohlenstoffatom C₅ der Ketosäure XV.



Wir arbeiteten mit wasserfreier Flußsäure, da derartige Ringschlüsse erfahrungsgemäß gute Resultate liefern. Die 5-Keto-7-hydroxy-1,2,2a,3,4,5-hexahydro-pyren-Derivate (XVI) wurden in guten Ausbeuten erhalten (s. Tab. 6).

Tabelle 6

5-Keto-7-hydroxy-1,2,2a,3,4,5-hexahydro-pyren-Derivate (XVI)

	Schmp. °C (Df)*)	Lösungsm.	Ausb. %
1-Methyl	230	50-proz. Äthanol	85,4
8-Methyl	232	Anisol, Äthanol	57
1,8-Dimethyl	243—245	Hemellitol	81
8,9-Dimethyl	227—229	o-Xylol	83,3
8,10-Dimethyl	285	n-Propanol	87
1,8,9-Trimethyl	245—247	o-Xylol	88,8
1,8,10-Trimethyl	205—206	Benzol	81

*) unter Dunkelfärbung

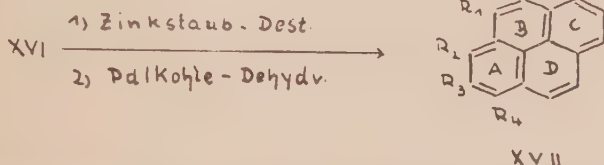
Alle auf diese Art dargestellten Substanzen waren in Benzol, Xylol, einige jedoch nur in hochsiedenden Lösungsmitteln — wie Anisol oder Hemellitol — löslich und daraus umzukristallisieren. Gemeinsame Merkmale: Gelbe bis gelbgrüne Substanzen, die unter vorheriger Dunkelfärbung unter Zersetzung schmolzen; schwach ausgeprägter Phenolcharakter, daher nur sehr wenig in verdünnten Laugen löslich; mit alkoholischer FeCl₃-Lösung keine Färbung.

Der Beweis, daß das anfallende Ringschlußprodukt nicht in der zu erwartenden 5,7-Diketoform, sondern als 5-Keto-7-hydroxy-pyren-Derivat vorliegt, wurde durch Herstellung des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons der Verbindung XVIb erbracht. Die bei derartigen Cyclisierungen am Kohlenstoffatom 7 primär entstehende Keto-gruppe wird sofort zur phenolischen Hydroxyl-gruppe enolisiert. Der Grund hierfür ist im großen Aromatisierungsbestreben des Ringes D unter Ausbildung des stabilen aromatischen π -Elektronensextetts zu suchen.

Methyl-pyrene

Will man nun zu den Kohlenwasserstoffen gelangen, dann müssen die Hydroxyl- und Keto-gruppen des Pyrenrings entfernt werden.

Wir versuchten dies, durch eine Zinkstaubdestillation zu erreichen, obwohl die eingestzten Substanzen schwer zu verflüchtigen waren. Durch sorgfältige Vermischung mit der fünfzigfachen Menge Zinkstaub und durch Erhitzen in kleinen Anteilen — die Mischung wurde jeweils auf zehn schwerschmelzbare Reagenzgläser verteilt — ließen sich dennoch günstige Resultate erzielen. Die Zinkstaubschmelze nach E. CLAR³¹⁾ war dagegen ohne Erfolg.



Die zähflüssigen, zum Teil auch festen rotbraunen Reaktionsprodukte wurden in Benzol/Petroläther (1:1) gelöst und an basisches Aluminiumoxyd adsorbiert. Mit den gleichen Lösungsmittelgemischen konnten die Kohlenwasserstoffe eluiert werden, während Ausgangsmaterial und gelbe bis braune Zersetzungsprodukte festgehalten wurden. Die nach der chromatographischen Reinigung erhaltenen und durch Sublimation und Umkristallisieren gereinigten Kohlenwasserstoffe stellten nicht die gewünschten Methyl-pyrene dar, wie wir bei der Synthese von XVIIb feststellten, sondern mehr oder weniger wasserstoffreichere Methyl-pyren-Derivate. Erst eine anschließende Dehydrierung mit 10-proz. Pd/Kohle bei 300—320° lieferte die Methyl-pyrene. Sublimation und Umkristallisieren aus Methanol bzw. Äthanol ergaben die analysenreinen Verbindungen (s. Tab. 7). Für das 3,5-Dimethyl-pyren (XVIIe) fanden MONIQUE DE CLERCQ und R. H. MARTIN¹⁰⁾ einen um 21° tieferen Schmp.

Bei der Darstellung des 2,4,5-Trimethyl-pyrens aus XVI f führte die eben erwähnte Zinkstaubdestillation und anschließende Aromatisierung nicht zum Erfolg. Mehrmalig durchgeführte Versuche lieferten immer wieder ein noch sauerstoffhaltiges Produkt, das auch durch chromatographische Reinigung, Sublimation und wiederholtes Umkristallisieren nicht den gewünschten reinen Kohlenwasserstoff ergab. In diesem Falle wurde die Zinkstaubdestillation nach der üblichen Methode von A. von BAEYER³²⁾ ausgeführt, d. h. in einem Verbrennungsrohr unter Durchleiten von gereinigtem Wasserstoff und Überleiten des Destillats über eine glühende Schicht von Bimssteinstücken, die mit Zinkstaub überzogen waren. Dabei stellten wir fest, daß nur sehr wenig eines rotbraunen Produktes im freien Rohrende kondensierte, während die größte Menge wohl in der Hitze verkohlt war. Nach chromatographischer Reinigung des Rohproduktes, Dehydrierung mit Pd/Kohle und Sublimation wurden etwa 100 mg eines gelblichen Stoffes erhalten, der zwecks restloser Entfernung noch vorliegender phenolischer Verbindungen mit granuliertem Natrium in absol.

31) Ber.dtsch.chem.Ges. 72, 1645 (1939)

32) Liebigs Ann.Chem. 140, 295 (1866)

Xylol 2 Stunden bei 75—80° behandelt wurde. Nach Abdekantieren des Lösungsmittels von dem mit einer goldgelben Schicht überzogenen Natrium wurde mit Tierkohle aufgekocht, abfiltriert und das Xylol im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Wir konnten einen schwach gelb gefärbten Kohlenwasserstoff isolieren, der nach dem Umkristallisieren aus absol. Äthanol ca. 2 mg des gewünschten 2,4,5-Trimethyl-pyrens vom Schmp. 80—81° lieferte. Die Analysenwerte lagen wegen der geringen Substanzmenge nicht innerhalb der üblichen Fehlergrenzen.

Nach der Zinkstaubdestillation des Keto-phenols XVI g erhielten wir auch nach Dehydrierung des chromatographisch gereinigten Reaktionsproduktes nur sehr wenig eines gelben öligen Kohlenwasserstoffs. Eine zweite chromatographische Reinigung lieferte wiederum nur ein farbloses, öliges Produkt, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Wegen der geringen Substanzmenge war auch eine Destillation nicht möglich. Um den Kohlenwasserstoff zu identifizieren, wurde er in sein kupferrotes Pikrat vom Schmp. 204—205° übergeführt.

Tabelle 7

Methyl-pyrene (XVII)

	Schmp. °C	Lösungsm.	Ausb, ^{*)} %
1-Methyl	147	80-proz. Äthanol	26,3
3-Methyl	73	Methanol	5,9
2,5-Dimethyl	107—108	80-proz. Äthanol	8,7
3,4-Dimethyl	101—102	Methanol	11,5
3,5-Dimethyl	150—151	Äthanol	14,4
2,4,5-Trimethyl	80—81	Äthanol	11,5
2,3,5-Trimethyl (als Pikrat)	204—205	—	—

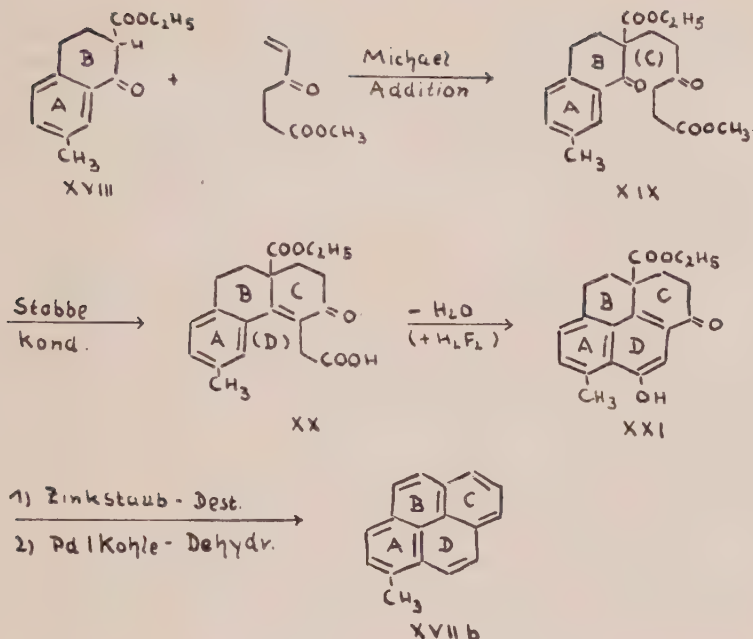
^{*)} bezogen auf das entsprechende 5-Keto-7-hydroxy-1,2,2a,3,4,5-hexahydro-pyren-Derivat nach Zinkstaubdestillation und Dehydrierung.

Synthese des 3-Methyl-pyrens, ausgehend vom 7-Methyl-tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester

Die Synthese des 3-Methyl-pyrens gelang uns noch auf einem anderen Wege. Wieder gingen wir von der Ringkombination A B aus, wie sie im 7-Methyl-tetralon-(1) vorliegt. Die Aktivierung des am Kohlenstoffatom 2 stehenden Wasserstoffatoms gelang hier durch Einführung der Carbäthoxy-gruppe. Der 7-Methyl-tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester³³⁾ (XVIII) wurde in einer vierstufigen Reaktionsfolge in das 3-Methyl-pyren (XVII b) übergeführt.

Die Michael-Addition von XVIII an das Vinyl-(β-carbomethoxy-äthyl)-keton gelang analog der schon erwähnten Methode von R. B. TURNER, D. E. NETTLETON und R. FEREBEE³⁰⁾ durch dreitägiges Stehenlassen

33) H. Dannenberg u. S. Läufer, Chem.Ber. 87, 745 (1954)



der beiden Komponenten bei Raumtemperatur unter Verwendung von Triäthylamin als Katalysator. Wir erhielten das 2-Carbäthoxy-2-(3-keto-5-carbomethoxy-pentyl)-7-methyl-tetralon-(1) (XIX) als zähflüssiges gelbes Öl vom Sdp. 0,01 216—218° in 69-proz. Ausbeute.

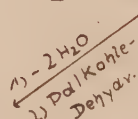
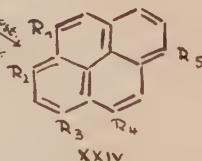
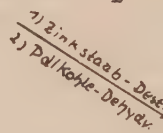
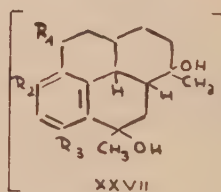
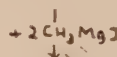
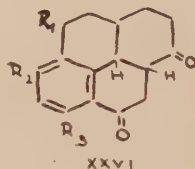
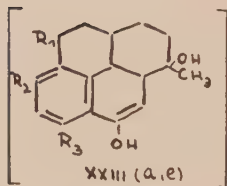
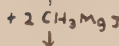
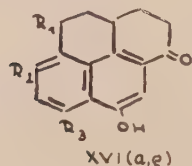
Der erste Ringschluß konnte wiederum mit Natriummethylat in absol. Methanol durchgeführt werden. Der Reaktionsablauf entsprach auch hier einer "Intramolekularen Stobbe-Kondensation". Die bei 141—142° schmelzende Säure XX ist die 3-Keto-6-methyl-10a-carbäthoxy-1,2,3,9,10,10a-hexahydro-phenanthren-essigsäure-(4) (Ausbeute 73 %).

Mit wasserfreier Flußsäure konnte aus XX in 60-proz. Ausbeute das 2a-Carbäthoxy-5-keto-7-hydroxy-8-methyl-1,2,2a,3,4,5-hexahydro-pyren (XXI) erhalten werden. Die Substanz kristallisiert aus absol. Äthanol in schwefelgelben Kristallen vom Schmp. 163°, die sich mäßig in verdünnter Natronlauge mit tiefgelber Farbe lösen und durch Mineralsäure wieder ausgefällt werden.

Die Überführung von XXI in 3-Methyl-pyren (XVIIb) versuchten wir wieder durch Zinkstaubdestillation zu erreichen. Die chromatographische Reinigung des Rohproduktes nach der Zinkstaubdestillation (Ausbeute 17 %) führte aber auch hier nicht zum vollständig aromatisierten Pyrenringsystem, sondern zu einem hydroaromatischen Pyrenkörper, der bei 58—60° schmolz. Erst eine anschließende Dehydrierung mit 10-proz. Pd/Kohle bei 300—320° führte zum reinen Kohlenwasserstoff. Nach Sublimation und Umkristallisieren aus Methanol war der Schmp. bei 73° in Übereinstimmung mit der Literatur⁶⁾.

Synthese von Methyl-pyrenen, durch Umsetzung von Keto-pyren-Derivaten mit Methylmagnesiumjodid

Das folgende Kapitel berichtet über die Darstellung von 1,5-Dimethyl-, 3,5,8-Trimethyl- und 2,3,5,10-Tetramethyl-pyren durch Umsetzung von Methylmagnesiumjodid mit den Keto-hydroxy-pyren-Derivaten XVIa und XVIe bzw. mit dem Diketo-pyren-Derivat XXVI.



- a) R₁ = R₅ = CH₃; R₂ = R₃ = R₄ = H
b) R₁ = R₃ = R₅ = CH₃; R₂ = R₄ = H
c) R₂ = R₃ = R₄ = R₅ = CH₃; R₁ = H

Das CH₃MgJ wurde wie üblich aus Magnesiumspänen und Methyl-jodid in absol. Äther bereitet und die Ketonkomponente in absol. Tetrahydrofuran gelöst, weil derartige polycyclische Verbindungen in Äther sehr schwer löslich sind. Da auch der acide Wasserstoff der Phenolgruppe von XVIa und XVIe mit der Grignard-Verbindung reagiert, wurden pro Mol Ketophenol 2 Mole CH₃MgJ umgesetzt. Um daher einen ständigen Überschuß an Grignard-Reagens zu gewährleisten, wurde dieses vorgelegt und die Lösung von XVIa und XVIe in absol. Tetrahydrofuran langsam zugeotropft. Analog wurde bei der doppelten Umsetzung von XXVI mit CH₃MgJ verfahren. Die Zersetzung der anfallenden Additionsverbindungen mit verdünnter Schwefelsäure lieferte die tertiären Alkohole XXIII und den di-

tertiären Alkohol XXVII, die in Form zähflüssiger brauner Öle anfielen und nicht rein zu erhalten waren. Die so gewonnenen Verbindungen wurden eine kurze Zeit bei der Temperatur des siedenden Wassers gehalten. Nach dem Erkalten erhielten wir dunkelbraune glasige, feste Produkte, die, ohne sie weiter zu reinigen, verarbeitet wurden. Nach der Zinkstaubdestillation, chromatographischen Reinigung und Dehydrierung mit 10-proz. Pd/Kohle der rohen Alkohole XXIII isolierten wir die Methyl-pyrene XXIVa und XXIVb in einer Ausbeute von 19 bzw. 31 %. Sublimation und Umkristallisieren aus Äthanol führte zu den analysenreinen Verbindungen (s. Tab. 8).

Da auch Reinigungsversuche von XXVII erfolglos verliefen, verarbeiteten wir auch hier das Rohprodukt. Da erfahrungsgemäß derartige Alkohole in der Hitze leicht Wasser abspalten, führten auch wir eine solche Dehydratisierung bei 180—200° mit Erfolg durch. Eine anschließende Dehydrierung mit 10-proz. Pd/Kohle bei 300—320° lieferte ein dunkelbraunes Produkt, aus dem nach chromatographischer Reinigung und Sublimation im Hochvakuum sehr wenig einer gelben Substanz isoliert werden konnte. Aus absol. Äthanol erhielten wir das 2,3,5,10-Tetramethyl-pyren (XXIVc) als schwach gelb gefärbte, blättrige Kristalle vom Schmp. 164—165° (s. Tab. 8).

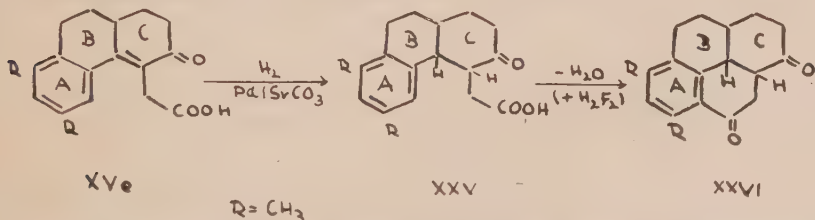
Tabelle 8
Methyl-pyrene (XXIV)

	Schmp. °C	Lösungsm.	Ausb. ^{*)} %
1,5-Dimethyl	63—64	70-proz. Äthanol	19,2
3,5,8-Trimethyl	172	Äthanol	31,9
2,3,5,10-Tetramethyl	164—165	Äthanol	5,8

*) bezogen auf das entsprechende Keto-hydroxy- bzw. Diketo-pyren-Derivat

Synthese eines Diketo-pyren-Derivates

Das Diketo-pyren-Derivat XXVI stellten wir dar durch Hydrierung von XVe und anschließende Cyclisierung von XXV mit wasserfreier Flußsäure.



Wir hydrierten nach R. B. WOODWARD und Mitarbb.³⁴⁾ mit gereinigtem Wasserstoff in Anwesenheit eines PdO/SrCO₃-Katalysators, wobei vor Beginn der eigentlichen Hydrierung das Palladiumoxyd durch den Wasserstoff zu elementarem, feinverteiltem Palladiummetall reduziert wird. Dieses Palladium "in status nascendi" ist das eigentlich katalytisch wirkende Agens. Als Lösungsmittel verwendeten wir absol. Äthanol. Aus 80-proz.

34) R. B. Woodward, F. Sondheimer, D. Taub, K. Heusler u. W. M. McLamore, J. Amer. chem. Soc. 74, 4223, 4238 (1952)

Essigsäure erhielten wir die 3-Keto-6,8-dimethyl-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octa-hydro-phenanthren-essigsäure-(4) (XXV) in farblosen Kristallen vom Schmp. 207—208°.

Die Cyclisierung zur Verbindung XXVI gelang wieder mit wasserfreier Flußsäure. Die hierbei gebildete Keto-gruppe blieb als solche erhalten, da keine Aromatisierung des Ringes D eintreten kann. Das Diketon XXVI bildet nach dem Umkristallisieren aus Amylalkohol schwach gelb gefärbte Kristalle, die unter Dunkelfärbung bei 241° schmelzen (Ausbeute 90 %).

UV-Absorptionsspektren, Diskussion und Tabellen

Ein Vergleich der UV-Absorptionsspektren der von uns dargestellten Methyl-pyrene mit den charakteristischen Absorptionsbanden des Pyrens läßt eine große Ähnlichkeit erkennen (s. Tabb. 9—16, S. 28—30 und Abb. 1—8, S. 60—67). Deutlich kann man eine gesetzmäßige Dreiteilung der Absorptionsmaxima beobachten, wobei jeweils — vom langwelligen Ultraviolett beginnend — starke, mittlere und schwache Absorption wechseln. Die stärkste Absorption liegt bei allen aufgenommenen Spektren im Bereich 240 bis 246 m μ . Alle neun Absorptionsmaxima des Pyrens finden sich bei den Methyl-pyrenen wieder und sind unter dem Einfluß der Methyl-gruppen nach längeren Wellen verschoben. Entscheidend ist die Anzahl und Stellung der Methyl-gruppen im Pyrenmolekül.

Tabelle 9

UV-Absorptionsspektrum von Pyren in Äthanol

(vgl. Abb. 1, S. 60)

$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	E	$\lambda_{\min}(\text{m}\mu)$	E
334	1,12	326	0,26
318	0,68	310	0,205
306	0,27	295	0,102
294	0,103	285	0,058
272	1,148	266	0,34
262	0,60	255	0,245
252	0,27	248	0,215
240	1,95	234	1,035
231	1,035	214	0,158

Tabelle 10

UV-Absorptionsspektrum von 1-Methyl-pyren in Äthanol

(vgl. Abb. 2, S. 61)

$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	E	$\lambda_{\min}(\text{m}\mu)$	E
336	1,01	328	0,28
320	0,615	312	0,212
306	0,245	298	0,11
(296)	(0,112)	288	0,071
275	1,02	268	0,395
264	0,57	257	0,28
254	0,295	250	0,26
242	1,775	235	0,89
233	0,95	216	0,32

Tabelle 11

UV-Absorptionsspektrum von 3-Methyl-pyren in Äthanol

(vgl. Abb. 3, S. 62)

$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	E	$\lambda_{\min}(\text{m}\mu)$	E
342	0,73	330	0,39
326	0,53	(314)	(0,24)
(312)	(0,245)	(301)	(0,09)
(299)	(0,095)	285	0,042
275	0,96	268	0,34
264	0,49	257	0,20
255	0,21	250	0,17
241	1,58	235	0,83
233	0,86	214	0,095

Tabelle 12

UV-Absorptionsspektrum von 2,5-Dimethyl-pyren in Äthanol

(vgl. Abb. 4, S. 63)

$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	E	$\lambda_{\min}(\text{m}\mu)$	E
338	0,53	328	0,17
322	0,34	312	0,12
308	0,14	(301)	(0,072)
(300)	(0,075)	291	0,052
278	0,535	271	0,235
266	0,335	260	0,24
255	0,325	252	0,31
245	1,105	238	0,59
(237)	(0,595)	218	0,075

Tabelle 13

UV-Absorptionsspektrum von 3,5-Dimethyl-pyren in Äthanol

(vgl. Abb. 5, S. 64)

$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	E	$\lambda_{\min}(\text{m}\mu)$	E
349	0,69	339	0,245
332	0,46	322	0,165
318	0,185	304	0,062
302	0,065	290	0,028
278	0,92	271	0,24
267	0,41	260	0,135
257	0,152	253	0,10
244	1,11	237	0,59
235	0,64	215	0,080

Tabelle 14

UV-Absorptionsspektrum von 1,5-Dimethyl-pyren in Äthanol

(vgl. Abb. 6, S. 65)

$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	E	$\lambda_{\min}(\text{m}\mu)$	E
344	0,56	334	0,28
328	0,41	(316)	(0,18)
(315)	(0,185)	(303)	(0,071)
(301)	(0,073)	291	0,42
277	0,72	271	0,28
267	0,38	(259)	(0,160)
(257)	(0,165)	253	0,14
243	1,185	236	0,63
235	0,64	216	0,088

Tabelle 15

UV-Absorptionsspektrum von 3,5,8-Trimethyl-pyren in Äthanol

(vgl. Abb. 7, S. 66)

$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	E	$\lambda_{\min}(\text{m}\mu)$	E
355	0,595	344	0,305
338	0,425	(325)	(0,19)
(323)	(0,195)	(308)	(0,062)
(307)	(0,065)	292	0,021
280	0,80	273	0,235
269	0,38	262	0,11
259	0,128	254	0,080
245	1,01	238	0,56
236	0,595	216	0,062

Tabelle 16

UV-Absorptionsspektrum von 2,4,5-Trimethyl-pyren in Äthanol

(vgl. Abb. 8, S. 67)

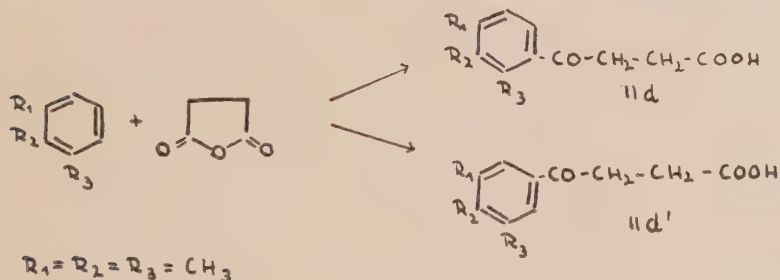
$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	E	$\lambda_{\min}(\text{m}\mu)$	E
344	0,43	334	0,26
328	0,335	(318)	(0,160)
(316)	(0,165)	(305)	(0,69)
(303)	(0,72)	293	0,042
280	0,565	273	0,26
269	0,34	261	0,16
(260)	(0,170)	(257)	(0,165)
246	1,115	240	0,64
238	0,655	218	0,060

(Die Werte in Klammern beziehen sich auf Banden, die nur als Schultern erscheinen)

Strukturbeweise

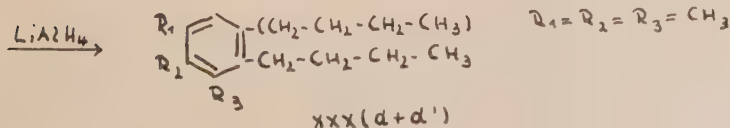
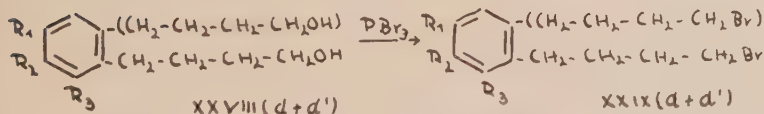
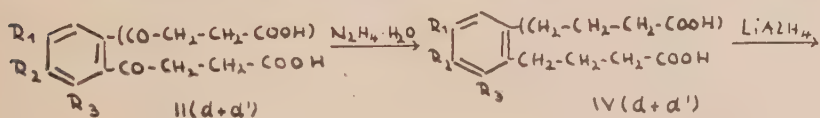
β -(2,3,4-Trimethyl-benzoyl)- und β -(3,4,5-Trimethyl-benzoyl)-propionsäure als Isomerengemisch; durch das UR-Spektrum bewiesen

In folgendem Abschnitt wurde versucht, durch spektralphotometrische Untersuchungen den Beweis zu erbringen, daß durch Friedel-Crafts-Reaktion von Hemellitol (1,2,3-Trimethyl-benzol) mit Bernsteinsäureanhydrid die β -(2,3,4-Trimethyl-benzoyl)- (II d) sowie die strukturisomere β -(3,4,5-Trimethyl-benzoyl)-propionsäure II d' nebeneinander entstehen.



Wie schon auf Seite 15 erwähnt, schlossen S. H. TUCKER und Mitarbb.²⁰⁾ das gleichzeitige Auftreten dieser beiden isomeren γ -Ketosäuren nicht aus, unterließen es aber im Rahmen ihrer Arbeit eingehende Untersuchungen in dieser Richtung anzustellen. Wir versuchten nun, diese Frage zu klären, da es für uns von größter Wichtigkeit war, eine strukturell eindeutig definierte Ausgangssubstanz für unsere weiteren Umsetzungen einzusetzen.

Der Beweis für das Vorliegen eines Isomerengemisches wurde durch das UR-Absorptionsspektrum der Kohlenwasserstoffe XXX(d+d') erbracht,



die aus den Säuren IID und IID' in drei Reaktionsstufen über die Verbindungen IV(d+d'), XXVIII(d+d') und XXIX(d+d') erhalten wurden. Mit der Überführung dieser isomeren Ketosäuren in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe gleicher Zahl von C-Atomen wollten wir etwaige störende Einflüsse der Keto- und Carboxyl-gruppe auf Habitus und Lage der Banden ausschalten.

Die Reduktion der Säuren IV(d+d') mit Lithium-aluminium-hydrid wurde in absol. Äther ausgeführt und lieferte die isomeren Alkohole XXVIII(d+d') als ein zähes, farbloses Öl vom Sdp._{0,1} 129—130° (Ausbeute 85 %). Die Überführung der Alkohole in die Bromide XXIX(d+d') gelang mit einem Überschuß an Phosphortribromid bei Raumtemperatur³⁵⁾. Die Reindarstellung gelang nicht, da sich bei der Hochvakuumdestillation teilweise HBr abspaltete; auch Kristallisationsversuche verliefen negativ. Für die folgende Reduktion mit Lithium-aluminium-hydrid wurden deshalb die rohen Bromide XXIX(d+d') verwendet. Die Reduktion selbst wurde in absol. Tetrahydrofuran mit einem 1½-fachen Überschuß an Reduktionsmittel bei 60—65° durchgeführt. Wir isolierten eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von esterartigem Geruch, die, anfangs unter heftigem Schäumen, bei 118—119°/12 Torr überdestillierte. Die Ausbeute — bezogen auf das Rohbromid — betrug 87 %.

Aromatische Verbindungen geben im ultraroten Spektralgebiet eine große Zahl scharfer, charakteristischer Absorptionsbanden, so daß ihre Erkennung und strukturelle Zuordnung bei einfach gebauten Aromaten gewöhnlich sehr einfach ist. Ferner sind die Lagen- und Intensitätsänderungen in gewissen Spektralbereichen, die mit der Substitution des Benzolkerns verbunden sind, weitgehend unabhängig von der Art des Substituenten, so daß Ausmaß und Typ der Substitution im allgemeinen leicht bestimmbar ist.

Die Gegenwart einer aromatischen Struktur wird am besten erkannt durch die Anwesenheit der =CH-Valenzschwingung bei 3030 K³⁶⁾ und der C=C-Schwingung im Bereich 1500—1600 K. Die Banden in diesen Gegenden werden relativ wenig von der Substitution beeinflusst. Die Anwesenheit und gegenseitige Lage von Substituenten kann im Bereich 1650—2000 K, 1000—1250 K und 650—1000 K studiert werden. Hiervon ist der erste Bereich im allgemeinen am besten ausgeprägt und gibt gewöhnlich ein klares Bild des Substitutionstyps.

Der Absorptionsverlauf im Bereich 1650—2000 K, soweit er von substituierten Aromaten herrührt, stellt eines der besten und selektivsten Mittel zur Erkennung der Ringsubstitution dar³⁷⁾. Ganz allgemein geben aromatische Verbindungen in diesem Gebiet ein reiches Absorptionsbild. Es handelt sich dabei um eine Reihe von Ober- und Kombinationsschwingungen, deren Intensität im Vergleich zu den Grundschiwingungen ziemlich schwach ist und für deren Untersuchung daher ziemlich große Schichtdicken (0,1—0,3 mm für Flüssigkeiten) benötigt werden.

In den Spektren aromatischer Verbindungen treten auch starke Banden im Bereich 650—1000 K auf, die von den "Waggingschwingungen" der am Ring vorhandenen Wasserstoffatome senkrecht zur Ringebene herrühren.

35) vgl. M. J. Hoch, Bull.Soc.Chim.de France 1938, V, 268

36) K (= "Kayser") dient, nach Vorschlag von W. F. Meggers [Anal. Chem. 26, 56 (1954)], als Benennung der Wellenzahleinheit cm^{-1} .

37) C. W. Young, R. B. Duvall u. N. Wright, Anal.Chem. 23, 709 (1954)

Ihre Lage wird fast gänzlich durch die Stellung, kaum durch die Art der Substituenten bestimmt. Sie sind deshalb in gewissen Grenzen ein ausgezeichnetes Mittel zur Erkennung des Substitutionstyps. Bemerkenswert ist ihre große Intensität, weshalb man sie auch für quantitative Untersuchungen heranziehen kann.

Das aufgenommene UR-Absorptionsspektrum (Abb. 9, S. 68) zeigt deutlich die Abhängigkeit der Intensität der Banden im Bereich 1650—2000 K von der Schichtdicke der gemessenen Flüssigkeit (Kurve A und B). Die Zuordnung aller für den jeweiligen Substitutionstyp charakteristischen Banden gelang durch Vergleich mit den API-UR-Spektren³⁸⁾ von 1,2,3,4- und 1,2,3,5-Tetramethyl-benzol sowie durch Studium des von L. J. BELLAMY erschienenen Werkes: "The Infra-read Spectra of Complex Molecules"³⁹⁾.

Ein Vergleich unseres UR-Spektrums mit den API-Spektren läßt deutlich erkennen, daß neben den charakteristischen Absorptionsbanden im Bereich 1650—2000 K und 650—1000 K für die 1,2,3,4-Substitution auch die Banden in denselben Bereichen für die 1,2,3,5-Substitution zu finden sind. Nur sind diese Banden im Gebiet 650—1000 K, verglichen mit den API-Spektren, nach größeren Frequenzen verschoben, was wahrscheinlich dem Einfluß der n-Butyl-gruppe zuzuschreiben ist. Die Zuordnung der charakteristischen Banden im Bereich 950—1225 K zum jeweiligen Substitutionstyp stößt deshalb auf Schwierigkeiten, weil sowohl bei 1,2,3,4- als auch bei 1,2,3,5-Substitution Lage und Intensität nahezu gleich sind. Die Überlappung ist so stark, daß keine Bande für sich zur Konstitutionsanalyse benutzt werden kann.

Tabelle 17

**UR-Absorptionsbanden, die für 1,2,3,4-Substitution sprechen;
2 benachbarte Ringwasserstoffatome**

(vgl. Abb. 9, S. 68)

Bereich 1650—2000	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹ = K)	Bereich 650—1000
1868,5		813
1770,5		729

Tabelle 18

**UR-Absorptionsbanden, die für 1,2,3,5-Substitution sprechen;
1 Ringwasserstoffatom zwischen 2 Substituenten**

(vgl. Abb. 9, S. 68)

Bereich 1650—2000	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹ = K)	Bereich 650—1000
1879,5		906
1752,3		879,6
1738,1		753
		710

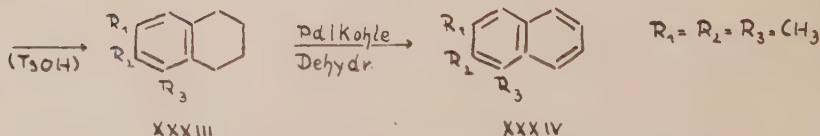
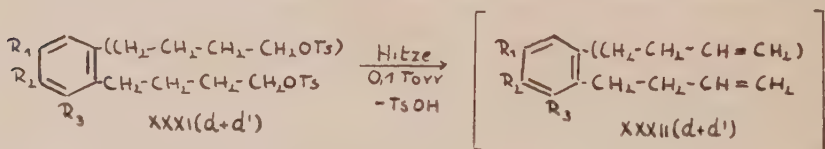
38) A(merican) P(etroleum) I(nstitute), Research Project 44 Infra-read Spectra 4, Serial No 1295 und 1591

39) Autorisierte Übersetzung von W. Brügel, Ludwigshafen, Verlag: D. Steinkopff, Darmstadt 1955

Aus diesen spektralanalytischen Befunden müssen wir folgern, daß die untersuchte Substanz keine strukturell eindeutig definierte Verbindung darstellt, sondern ein Isomerengemisch aus 1-Butyl-2,3,4-trimethyl-(XXXd) und 1-Butyl-3,4,5-trimethyl-benzol (XXX d'). Bezüglich der Friedel-Crafts-Reaktion von Hemellitrol mit Bernsteinsäureanhydrid bedeutet dies aber das Entstehen der β -(2,3,4-Trimethyl-benzoyl)- (IId) und der β -(3,4,5-Trimethyl-benzoyl)-propionsäure (IId') nebeneinander.

5,6,7-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin; durch Überführung in 5,6,7-Trimethyl-naphthalin und durch sein UR-Spektrum erkannt

Die Darstellung der Kohlenwasserstoffe XXX (d+d') aus den Alkoholen XXVIII (d+d') versuchten wir noch auf einem anderen Wege zu erreichen. Über die isomeren Tosylate von XXVIII (d+d') sollten durch Reduktion mit Lithium-aluminium-hydrid⁴⁰⁾ direkt die Butyl-trimethyl-benzole XXX (d+d') erhalten werden. Als wiederholt durchgeführte Kristallisationsversuche des gelben Rohtosylats erfolglos blieben, versuchten wir durch eine Hochvakuumdestillation zu den reinen Verbindungen zu gelangen. Bei 190–200° Ölbadtemperatur setzte plötzlich eine heftige Gasentwicklung ein, während sich an den Innenwänden des Claisenkolbens schwarze Verkohlungsrückstände absetzten. Gleichzeitig destillierte eine leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit vom Sdp._{0.1} 99–100° über. Da der qualitative Schwefelnachweis negativ ausfiel, ferner die relativ niedrige Siedetemperatur der erhaltenen Reinsubstanz nicht für ein Tosylat sprach, vermuteten wir die ungesättigten Kohlenwasserstoffe XXXII (d+d'), die durch thermische Zersetzung der Rohtosylate XXXI (d+d') entstanden sein könnten. Die üblichen Doppelbindungsnachweisreaktionen (Entfärbung von Brom oder Kaliumpermanganat in Eisessig; Gelbfärbung durch Tetranitromethan) verliefen aber erfolglos. Hieraus und aus den C,H-Analysenwerten mußten wir zwangsläufig das Vorliegen eines cyclischen Isomeren folgern. Dieses konnte aber nur die Struktur des 5,6,7-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalins (XXXIII) besitzen, das durch intramolekularen Ringschluß der wahrscheinlich primär durch die thermische Spaltung der



40) H. Schmid u. P. Karrer, Helv. chim. Acta 32, 1371 (1949)

Tosylate XXXI (d+d') gebildeten ungesättigten Kohlenwasserstoffe XXXII (d+d') entstand. Die abgespaltene p-Toluol-sulfosäure wirkte bei der Cyclisierungsreaktion sicherlich als saurer Katalysator. Die Addition von Olefinen¹⁸⁾ oder Olefincarbonsäureester⁴¹⁾ an aromatische Systeme unter Verwendung saurer Katalysatoren (z. B. Aluminiumchlorid) kann hinsichtlich ihres Reaktionsablaufes als Analogiefall angesehen werden.

Da beide isomere Tosylate XXXI (d+d') nach der Hitzebehandlung unter Cyclisierung das isomerenfreie, eindeutig definierte 5,6,7-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (XXXIII) liefern müßten, konnten wir, ohne die beiden isomeren Tosylate voneinander zu trennen, das anfallende Gemisch direkt für die Reaktion verwenden. Wir erhielten Verbindung XXXIII als farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von esterartigem Geruch in einer Ausbeute von 43,5 %, bezogen auf das isomere Rohtosylatgemisch. Sdp._{0,1} 85—86°.

Den endgültigen Beweis für das Vorliegen dieses Tetralin-Derivats erbrachte schließlich die Dehydrierung mit 10-proz. Pd/Kohle zum 1,2,3-Trimethyl-naphthalin (XXXIV), das als farblose, ölige Flüssigkeit vom Sdp._{0,1} 109—110° und charakteristischem Naphthalingeruch in 71-proz. Ausbeute erhalten wurde. Ferner lieferte auch das UR-Absorptionsspektrum einige Hinweise, die für das 5,6,7-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin sprachen (Pentasubstitution!) und somit eine Entstehung der isomeren ungesättigten Verbindungen XXXII (d+d') (Tetrasubstitution!) ausschlossen (s. Tab. 19, S. 35 und Abb. 10, S. 69).

Ein Vergleich mit dem UR-Spektrum der isomeren Verbindungen XXX (d+d') (s. Abb. 9, S. 68), das bei gleicher Schichtdicke aufgenommen wurde, zeigte, besonders für die Substitutionsbanden im Bereich 650—1000 K und für die charakteristischen Banden der aromatischen Struktur im Gebiet 1450 bis 1600 K, einige deutlich erkennbare Unterschiede:

- a) Das Auftreten zweier mittelstarker Banden bei 890 K und 910 K sowie eine zusätzliche Bande bei 1000 K. Von nur äußerst schwacher Intensität erkennt man die 710 K Bande, während bei 753 K keine Absorption mehr auftritt. Die charakteristischen Banden im Bereich 800—860 K sind nach größeren Frequenzen verschoben.
- b) Die 1600 K und 1475—1525 K Banden sind nach kleineren Frequenzen verschoben.

Tabelle 19

**UR-Absorptionsbanden, die auf eine Pentasubstitution hinweisen;
1 Ringwasserstoffatom zwischen 2 Substituenten**

(vgl. Abb. 10, S. 69)

Bereich 650—900	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹ = K)	Bereich 900—1100
710		910
859		1000
821		1035,5
890		1075,5

41) D. D. Phillips, J. Amer.chem. Soc. 76, 5385 (1954)

c) Die typischen Banden der $=CH_2$ -Absorption, die nach N. SHEPPARD und D. M. SIMPSON⁴²⁾ im Bereich 3075—3095 K auftreten sollen, fehlen in unserem UR-Spektrum vollkommen.

Alle diese Daten und Unterschiede schließen eine Tetrasubstitution, wie sie das Absorptionsbild Abb. 9, S. 68 zeigt, aus und deuten auf einen anderen Substitutionstyp hin, auf die Pentasubstitution, wie sie im 5,6,7-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin vorliegt. H. DANNENBERG, U. SCHIEDT und W. STEIDLE⁴³⁾ geben für pentasubstituierte Verbindungen den Bereich 860—876 K an.

Da aber die Zahl der UR-Spektren für pentasubstituierte Verbindungen noch sehr klein ist, kann über die Zuordnung der charakteristischen Substitutionsbanden im Bereich 650—1000 K noch keine eindeutige Aussage getroffen werden.

Experimenteller Teil*

β -(2,3,4-Trimethyl-benzoyl)- und β -(3,4,5-Trimethyl-benzoyl)-propionsäure II(d+d')

In einem 1 Ltr.-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler (CaCl₂-Rohr) werden 60 g feingepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid langsam zu einem Gemisch aus 20 g Bernsteinsäureanhydrid, 26,4 g Hemellitol und 75 cm über Calciumchlorid getrocknetem Tetrachloräthan unter kräftigem Rühren gegeben. Die Reaktion greift bei Raumtemperatur unter Erwärmen schnell durch und ist nach 1½—2 Stdn. beendet. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in einem großen, mit Eiswasser gekühlten Filtrierstutzen durch Eingießen in ein Gemisch von 50 cm konz. Salzsäure und 200 g Eis unter Rühren zersetzt. Das Ganze muß nach erfolgter Zersetzung noch deutlich sauer reagieren. Man erhält II(d+d') als braunen zähen Rückstand, der schwer zur Kristallisation zu bringen ist (infolge Lösungsmiteleinschlüsse). Um später eine bessere Kristallisation zu erreichen, wird das Tetrachloräthan durch Wasserdampf abgeblasen. Noch heiß, da sonst Verfestigung im Kolben eintritt, wird der Rückstand in ein Becherglas gegossen und abgekühlt unter kurzzeitiger Außenkühlung mit Eis. Dabei verfestigt sich die Säure und kann dann nach vorheriger mechanischer Zerkleinerung abgesaugt werden. Zur weiteren Reinigung löst man die dunkelbraune Rohsäure in einem 2 Ltr.-Becherglas langsam in 20-proz. Kaliumcarbonatlösung. Der zurückbleibende braune Schlamm, der vorwiegend aus Aluminium- und Eisenhydroxyd besteht, wird — nach kurzem Aufkochen mit Tierkohle — filtriert. Durch Eintropfen des rotbraunen Filtrats in verd. Salzsäure unter kräftigem Rühren scheidet sich die Säure in schönen, farblosen Kristallen ab. Man

42) Quart. Revs.(London) 6, 1 (1952)

43) Z. Naturf. 8 b, 269 (1953)

*) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

nutscht ab, wäscht einige Male mit Wasser und trocknet an der Luft. Für die Weiterverarbeitung ist die Säure genügend rein. Zur Analyse wird 3 mal aus absol. Benzol umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 148—149° (Lit.²⁰⁾: 142—145°). Ausb. 43 g (88,4% d. Th.).

5,037 mg Subst.	13,115 mg CO ₂	3,250 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₆ O ₃ (220,3)	Ber. C 70,89	H 7,32
	Gef. " 71,04	" 7,22

6-Keto-3-aryl-1,4,5,6-tetrahydro-pyridazine III (b,c,d+d')

Allgemeine Darstellungsweise:

Je 100 g der Ketosäuren II(b,c,d+d') werden in einem offenen 2 Ltr.-Weithalskolben mit 100 g 89-proz. Hydrazinhydrat übergossen, der Kolben mit einem Uhrglas bedeckt und die Mischung unter häufigem Umrühren mit einem Holzstab im Ölbad (140—160°) ca. 15 Min. erhitzt. Hierbei bilden sich die entsprechenden schwach gelb gefärbten 6-Keto-3-aryl-1,4,5,6-tetrahydro-pyridazine III(b,c,d+d'), die bei dieser Temperatur im geschmolzenen Zustand anfallen. Nun nimmt man den Kolben aus dem Ölbad heraus und läßt abkühlen, wobei nach kurzer Zeit Verfestigung der Schmelze eintritt. Ungefähr je 2 g dieses Rohprodukts werden isoliert und zwecks Reindarstellung umkristallisiert.

6-Keto-3-(3,4-dimethyl-phenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-pyridazin (III b)

Nach dreimaligem Umkristallisieren aus absol. Methanol erhält man schwach gelb gefärbte, derbe Nadeln, die bei 162—163° schmelzen.

5,006 mg Subst.	13,070 mg CO ₂	3,080 mg H ₂ O
3,050 mg Subst.	0,406 ccm N ₂ (34°/723 Torr)	
C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O (202,3)	Ber. C 71,26	H 6,98 N 13,85
	Gef. " 71,26	" 6,89 " 14,08

6-Keto-3-(2,4-dimethyl-phenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-pyridazin (IIIc)

Nach dreimaligem Umkristallisieren aus n-Propanol kurze, glänzende, farblose Nadeln vom Schmp. 118—119°.

4,976 mg Subst.	13,000 mg CO ₂	3,150 mg H ₂ O
2,998 mg Subst.	0,397 ccm N ₂ (29°/729 Torr)	
C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O (202,3)	Ber. C 71,26	H 6,98 N 13,85
	Gef. " 71,30	" 7,09 " 14,36

6-Keto-3-(2,3,4-trimethyl-phenyl)-1,4,5,6-tetrahydro- und 6-Keto-3-(3,4,5-trimethyl-phenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-pyridazin (IIId+d')

Dreimaliges Umkristallisieren aus absol. Äthanol liefert lange, farblose, leicht verfilzte Nadeln vom Schmp. 161—162°.

5,001 mg Subst.	13,270 mg CO ₂	3,310 mg H ₂ O
3,090 mg Subst.	0,376 ccm N ₂ (26°/726 Torr)	
C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O (216,3)	Ber. C 72,19	H 7,46 N 12,95
	Gef. " 72,42	" 7,41 " 13,26

γ -Aryl-buttersäuren IV (b,c,d+d')

Für die nun folgende Spaltung der Verbindungen III(b,c,d+d') ist ihre Isolierung und Reindarstellung nicht nötig. Die in Form ihrer Schmelze erhaltenen rohen Substanzen werden im gleichen Kolben jeweils mit 200 g pulverisiertem KOH versetzt und unter häufigem Umrühren bei 140–180° (Ölbad) gespalten.

Zur Beachtung: Zunächst bildet sich mit KOH eine leichtbewegliche Masse, aus der sich heftig Stickstoff entwickelt. Plötzlich tritt eine intensive Viskositätszunahme ein; die Gasblasen können nicht mehr platzen, weshalb leicht Übersäumen eintreten kann. Falls dieses eintritt, nimmt man den Kolben unter kräftigem Rühren schnell aus dem Ölbad heraus; läßt das Schäumen nach, geht man mit dem Kolben wieder langsam in das Ölbad und rührt jetzt solange, bis die Gasentwicklung beendet und die viskose Masse in eine poröse übergegangen ist. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wird mit Wasser aufgenommen und die stark alkalische, rotbraun gefärbte Lösung der Kaliumsalze unter Außenkühlung mit verd. Salzsäure langsam angesäuert. Die in hellbraunen Flocken ausfallenden Säuren werden in Äther aufgenommen, die ätherischen Lösungen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Die dunkelroten Rückstände werden i. Hochvak. im Säbelkolben fraktioniert. Die Säuren IV(b,c,d+d') fallen zuerst als ölige, farblose Flüssigkeiten an, die nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur zu farblosen Kristallen erstarren.

γ -(3,4-Dimethyl-phenyl)-buttersäure (IV b)

Ausb. 82 g (88 % d. Th.), Sdp.₁₂ 183–185°. Für die Analyse wird zweimal aus Petroläther (Sdp. 40–60°) unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert; farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 54–55° (Lit.²¹): 53°).

4,859 mg Subst.	13,370 mg CO ₂	3,580 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₁₆ O ₂ (192,3)	Ber. C 74,97	H 8,39
	Gef. " 75,20	" 8,25

γ -(2,4-Dimethyl-phenyl)-buttersäure (IVc)

Ausb. 80 g (74 % d. Th.), Sdp._{0,1} 141–144°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 40–60°) unter Zusatz von Tierkohle erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 78–79° (Lit.²¹): 79°).

5,150 mg Subst.	14,155 mg CO ₂	3,790 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₁₆ O ₂ (192,3)	Ber. C 74,97	H 8,39
	Gef. " 75,01	" 8,24

γ -(2,3,4-Trimethyl-phenyl)- und γ -(3,4,5-Trimethyl-phenyl)-buttersäure (IV d+d')

Ausb. 75 g (70 % d. Th.), Sdp._{0,1} 172–175°. Die analysenreine Substanz erhält man durch dreimaliges Umkristallisieren aus n-Hexan als farblose, große, derbe Nadeln vom Schmp. 94–95° (Lit.²⁰): 95°).

4,555 mg Subst.	12,680 mg CO ₂	3,390 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₈ O ₂ (206,3)	Ber. C 75,69	H 8,80
	Gef. " 75,96	" 8,33

Methyl-tetralone-(1)

Allgemeine Darstellungsweise:

Je 50 g der einmal destillierten Säuren IV(c,d + d'), VII(a,b) und IXa werden mit 400 ccm wasserfreier Flußsäure übergossen und 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Dann wird der größte Teil der Flußsäure durch einen schwachen Luftstrom (Gebläse!) vorsichtig abgeblasen und der Rückstand zuerst mit 20-proz. Pottaschelösung und dann mit festem Kaliumcarbonat neutralisiert. Jetzt setzt man das doppelte Volumen Wasser zu, füllt in einen 2 Ltr.-Schütteltrichter und extrahiert dreimal mit je 150 ccm Äther. Die nicht cyclisierte Säure löst sich als Kaliumsalz in der Pottaschelösung. Die vereinigten Ätherauszüge werden neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand i. Wasserstrahlvak. fraktioniert.

5,7-Dimethyl-tetralon-(1) (Vc)

Ausb. 36 g (80% d. Th.); farbloses, charakteristisch riechendes Öl vom Sdp.₁₃ 163—164°. Erstarrt nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur zu langen, derben Spießen vom Schmp. 49—50° (Lit.²¹): 50°).

5,244 mg Subst.	15,930 mg CO ₂	3,760 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₁₄ O (174,2)	Ber. C 82,72	H 8,10
	Gef. " 82,92	" 8,03

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: 0,5 g Vc werden in Methanol gelöst und mit einem Überschuß an schwefelsaurer, methanolischer 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung versetzt. Es kristallisieren sofort orangerote Nadeln aus, die dreimal aus Pyridin/50-proz. Äthanol (4:1) umkristallisiert werden; hellrote Nadeln, die bei 261° (Kupferblock) unter Dunkelfärbung schmelzen.

4,994 mg Subst.	11,165 mg CO ₂	2,160 mg H ₂ O
2,810 mg Subst.	0,405 ccm N ₂ (27°/733 Torr)	
C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O ₄ (354,4)	Ber. C 61,01	H 5,12 N 15,81
	Gef. " 61,02	" 4,84 " 15,81

5,6,7-Trimethyl- und 6,7,8-Trimethyl-tetralon-(1) (Vd + d')

Ausb. 37 g (82% d. Th.), Sdp.₁₂ 166—168°. Erstarrt in der Vorlage nach kurzer Zeit zu langen, farblosen, derben Spießen von charakteristischem Tetralongeruch. Schmp. 52—53° (Lit.²⁰): 52—53°).

4,891 mg Subst.	14,900 mg CO ₂	3,710 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₆ O (188,3)	Ber. C 82,93	H 8,57
	Gef. " 83,17	" 8,49

4,6,7-Trimethyl-tetralon-(1) (VIIIa)

Ausb. 38 g (85% d. Th.), Sdp.₁₂ 169—171° (Lit.²⁶): Sdp._{0,4} 111,5°. Farblose, ölige Flüssigkeit von intensivem Tetralongeruch.

4,645 mg Subst.	14,100 mg CO ₂	3,540 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₆ O (188,3)	Ber. C 82,93	H 8,57
	Gef. " 82,84	" 8,53

4,5,7-Trimethyl-tetralon-(1) (VIII b)

Ausb. 40,5 g (90 % d. Th.), Sdp.₁₂ 155—156° (Lit.²⁵): Sdp._{0,005} 78—79°. Farblose, ölige Flüssigkeit von charakteristischem Tetralongeruch.

4,420 mg Subst.	13,485 mg CO ₂	3,430 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₆ O (188,3)	Ber. C 82,93	H 8,57
	Gef. " 83,26	" 8,69

4-Methyl-tetralon-(1) (Xa)

Ausb. 43,2 g (96 % d. Th.), Sdp.₁₃ 136—137° (Lit.²⁸): Sdp._{1,0} 108—110°. Farblose, ölige Flüssigkeit von typischem Tetralongeruch.

4,912 mg Subst.	14,850 mg CO ₂	3,260 mg H ₂ O
C ₁₁ H ₁₂ O (160,2)	Ber. C 82,46	H 7,55
	Gef. " 82,53	" 7,43

4,7-Dimethyl-tetralon-(1) (Xb)

In einen 1 Ltr.-Dreihalskolben, der mit Schlifführer und Rückflußkühler (CaCl₂-Rohr) versehen ist, gibt man 500 ccm absol. Toluol und 50 g γ -Valerolacton. Unter Rühren werden dann 300 g pulverisiertes, wasserfreies Aluminiumchlorid portionsweise innerhalb 2 Stdn. zugegeben. Anschließend wird im Ölbad (130—140°) unter Rühren weitere 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und gießt die dunkelbraune Reaktionslösung auf ein Gemisch aus 1½ kg Eis und 250 ccm konz. Salzsäure (Vorsicht!). Nach erfolgter Zersetzung trennt man die Toluolschicht ab und extrahiert die wäßrige Phase mit insgesamt 1 Liter frischem Toluol. Die vereinigten Toluolphasen werden mit Wasser, dann mit 20-proz. KOH-Lösung und anschließend mit gesättigter Kochsalz-Lösung neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Toluol i. Wasserstrahlvak. abdestilliert und der dunkelbraune Rückstand anschließend fraktioniert. Man erhält 82,5 g (94 % d. Th.) einer farblosen, öligen Flüssigkeit vom Sdp.₁₀ 141—142° (Lit.⁴⁴): Sdp._{11,5} 146—147°).

5,190 mg Subst.	15,840 mg CO ₂	3,740 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₁₄ O (174,2)	Ber. C 82,72	H 8,10
	Gef. " 83,30	" 8,06

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: 0,3 g Xb werden in 5 ccm Methanol gelöst und mit 20 ccm einer schwefelsauren, methanolischen 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung versetzt. Nach kurzer Zeit kristallisieren hellrote Nadeln aus, die nach 1 Stde. abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen werden. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus absol. Benzol erhält man glänzende hellrote Kristalle, die bei 198—200° schmelzen.

5,350 mg Subst.	12,035 mg CO ₂	2,410 mg H ₂ O
2,974 mg Subst.	0,425 ccm N ₂ (28°/727 Torr)	
C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O ₄ (354,4)	Ber. C 61,01	H 5,12 N 15,81
	Gef. " 61,42	" 5,04 " 15,51

44) H. Rupe u. Fr. Schütz, *Helv. chim. Acta* 9, 997 (1926)

2-Hydroxymethylen-tetralone-(1)

Allgemeine Darstellungsweise:

In einem 2 Ltr.-Drehalskolben, der mit Tropftrichter, Schlifführer und Rückflußkühler (CaCl₂-Rohr) versehen ist, werden unter Rühren und Wasserkühlung 84 ccm Ameisensäureäthylester zu einer Suspension von 40 g käuflichem Natriummethylat in 400 ccm absol. Benzol innerhalb 1 Stde. getropft und dann noch 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Mischung im Eisbad gekühlt und die Luft im Reaktionsgefäß durch einen trockenen Stickstoffstrom verdrängt. Dann wird eine Lösung von je 40 g der Methyl-tetralone-(1) (Va,Vb,Vc,VIIIa,VIIIb, Xa,Xb) in 600 ccm absol. Benzol innerhalb 2 Stdn. tropfenweise zugegeben und das Ganze 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Natriumsalze der Hydroxymethylen-Verbindungen XI(b,c,d,g) als flockige, schwach rötlich gefärbte Niederschläge ausfallen. Die Natriumsalze der Verbindungen XI(a,e,f) dagegen bleiben mit dunkelroter Farbe im Benzol gelöst. Die jeweiligen Reaktionsmischungen werden nun wieder mit Eiswasser gekühlt und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Die gelben benzolischen Lösungen werden mit Wasser gewaschen und 3—4 mal mit einer 2n Pottaschelösung extrahiert. Ansäuern des alkalischen Extraktes und anschließendes Ausäthern liefert dunkelrote Lösungen, die mit Wasser und dann mit gesättigter Kochsalzlösung neutral gewaschen werden. Der Äther wird abdestilliert und der rote Rückstand i. Hochvak. zweimal fraktioniert.

2-Hydroxymethylen-4-methyl-tetralon-(1) (XIa)

Nach geringem Vorlauf erhält man ein hellgelbes dünnflüssiges Öl vom Sdp._{0,2} 124—126°; Ausb. 37,6 g (80% d. Th.).

4,813 mg Subst.	13,505 mg CO ₂	2,730 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₁₂ O ₂ (188,2)	Ber. C 76,57	H 6,43
	Gef. " 76,56	" 6,35

2-Hydroxymethylen-7-methyl-tetralon-(1) (XI b)

Ausb. 38 g (81% d. Th.), Sdp._{0,1} 130—132°. Gelbes dünnflüssiges Öl, das in der Vorlage nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur zu gelben Kristallen erstarrt.

5,020 mg Subst.	14,120 mg CO ₂	2,880 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₂ O ₂ (188,2)	Ber. C 76,57	H 6,43
	Gef. " 76,75	" 6,42

2-Hydroxymethylen-4,7-dimethyl-tetralon-(1) (XIc)

Ausb. 40,5 g (76% d. Th.), Sdp._{0,4} 122—123°. Gelbe ölige Flüssigkeit.

4,960 mg Subst.	14,060 mg CO ₂	3,080 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₄ O ₂ (202,2)	Ber. C 77,20	H 6,98
	Gef. " 77,38	" 6,95

2-Hydroxymethylen-6,7-dimethyl-tetralon-(1) (XI d)

Ausb. 39,5 g (78 % d. Th.), Sdp._{0,1} 145—146°. Gelbes, dünnflüssiges Öl, das in der Vorlage sofort erstarrt. Eine kleine Probe wird 3 mal aus 50-proz. Äthanol umkristallisiert; schwach gelb gefärbte, glänzende, sich fettig anfühlende Nadeln vom Schmp. 95—96°.

4,917 mg Subst.	13,940 mg CO ₂	3,200 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₄ O ₂ (202,2)	Ber. C 77,20	H 6,98
	Gef. " 77,35	" 7,28

2-Hydroxymethylen-5,7-dimethyl-tetralon-(1) (XI e)

Ausb. 44,7 g (86 % d. Th.), Sdp._{0,05} 135—137°. Viskoses gelbes Öl, das nach längerem Stehenlassen zu derben gelben Nadeln erstarrt.

4,988 mg Subst.	14,110 mg CO ₂	3,100 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₄ O ₂ (202,2)	Ber. C 77,20	H 6,98
	Gef. " 77,20	" 6,96

2-Hydroxymethylen-4,6,7-trimethyl-tetralon-(1) (XI f)

Ausb. 42,7 g (93 % d. Th.), Sdp._{0,1} 135—138°. Hellgelbe ölige Flüssigkeit.

4,967 mg Subst.	14,170 mg CO ₂	3,310 mg H ₂ O
C ₁₄ H ₁₆ O ₂ (216,3)	Ber. C 77,75	H 7,46
	Gef. " 77,88	" 7,46

2-Hydroxymethylen-4,5,7-trimethyl-tetralon-(1) (XI g)

Ausb. 32,6 g (71 % d. Th.), Sdp._{0,2} 126—127°. Gelbes dünnflüssiges Öl.

4,738 mg Subst.	13,505 mg CO ₂	3,110 mg H ₂ O
C ₁₄ H ₁₆ O ₂ (216,3)	Ber. C 77,75	H 7,46
	Gef. " 77,80	" 7,35

Hexahydro-phenanthren-essigsäure-(4)-Derivate

1) Allgemeine Darstellungsweise der Michael-Addukte XII(a,b,c,d,e,f,g):

Je 0,2 Mol von XI(a,b,c,d,e,f,g) werden in 30 ccm absol. Benzol in der Wärme gelöst und auf 25—30° abgekühlt. Dann versetzt man mit 31,2 g Vinyl-(β-carbomethoxy-äthyl)-keton (stabilisiert mit Hydrochinon) und erzeugt durch Umschütteln eine homogene Lösung. Anschließend gibt man 20 Tropfen Triäthylamin zu, wobei ein Farbumschlag nach Rot zu beobachten ist. Nach 3—4 tägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur werden die dickflüssigen dunkelroten Reaktionsmischungen in 350 ccm Benzol aufgenommen, mit einigen Tropfen verd. Schwefelsäure versetzt, bis die Benzollösungen eben sauer reagieren und dann durch dreimaliges Schütteln mit je 200 ccm 2n Pottaschelösung die nichtumgesetzten Hydroxymethylen-Verbindungen abgetrennt. Die benzolischen Phasen werden dann wieder bis zur schwach sauren Reaktion mit verd. Schwefelsäure versetzt und anschließend mit einer gesättigten Kochsalzlösung neutral

gewaschen. Nach dem Trocknen der Benzolphasen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert und die zähflüssigen dunkelroten, rohen Addukte der nun folgenden Cyclisierung (Intramolekulare Stobbe-Kondensation) unterworfen.

2) Cyclisierung der rohen Michael-Addukte:

In einem 500 ccm-Dreihalskolben, der mit Anschützaufsatz, Rührwerk, Thermometer und Tropftrichter versehen ist, tropft man zu den Lösungen von je 0,1 Mol der rohen Addukte in 100 ccm absol. Methanol unter Rühren eine Lösung von 5,4 g (0,1 Mol) käuflichem, trockenem Natrium-methylat in 125 ccm absol. Methanol innerhalb 1 Stde. Die Temperatur soll hierbei zwischen 25 und 30° gehalten werden. Nach Beendigung des Eintropfens rührt man noch kurze Zeit und läßt dann 15 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Dann entfernt man das Methanol wie folgt:

Man füllt in einen 750 ccm-Rundkolben, setzt einen Aufsatz mit Siedekapillare auf und saugt das Methanol i. Vak. ab. Am Schluß verteilt man die viskosen braunen Rückstände durch Umschwenken gleichmäßig über die Kolbenwand und steigert die Temperatur des Wasserbades auf 50°. Das Manometer soll am Ende einen Druck von 15 Torr anzeigen. Jetzt nimmt man mit 200 ccm Wasser auf, befreit von Neutralsubstanzen durch dreimaliges Ausschütteln mit je 50 ccm Äther und säuert dann die wäßrige Phase mit 100 ccm verd. Salzsäure an. Das abgeschiedene gelbbraune Öl wird in Benzol aufgenommen, die benzolischen Lösungen mit 20-proz. Kochsalzlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Dann wird abfiltriert, mit etwas Aktivkohle aufgeköcht und über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Anderntags wird von der Aktivkohle abfiltriert, das Benzol i. Vak. abdestilliert und der zähflüssige rotbraune Rückstand mit etwas Äther oder Essigester angerieben. Man erhält so bräunliche Kristalle, die mit etwas Essigester aufgeschlemmt und auf einer kleinen Nutsche gesammelt werden.

3-Keto-9-methyl-1,2,3,9,10,10a-hexahydro-phenanthren-essigsäure-(4) (XVa)

Ausb. 14 g (51 % d. Th.). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 171°.

4,650 mg Subst.	12,875 mg CO ₂	2,880 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₁₈ O ₃ (270,3)	Ber. C 75,53	H 6,71
	Gef. " 75,56	" 6,93

3-Keto-6-methyl-1,2,3,9,10,10a-hexahydro-phenanthren-essigsäure-(4) (XVb)

Ausb. 7,5 g (24 % d. Th.). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester schöne farblose Kristalle, die bei 147° schmelzen.

5,308 mg Subst.	14,710 mg CO ₂	3,230 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₁₈ O ₃ (270,3)	Ber. C 75,53	H 6,71
	Gef. " 75,60	" 6,81

3-Keto-6,9-dimethyl-1,2,3,9,10,10a-hexahydro-phenanthren-essigsäure-(4)
(XVc)

Ausb. 12 g (42 % d. Th.). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Essig-
ester farblose Kristalle vom Schmp. 191—192°.

5,046 mg Subst.	14,075 mg CO ₂	3,180 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₂₀ O ₃ (284,3)	Ber. C 76,03	H 7,09
	Gef. " 76,13	" 7,05

3-Keto-6,7-dimethyl-1,2,3,9,10,10a-hexahydro-phenanthren-essigsäure-(4)
(XV d)

Ausb. 9,7 g (37,6 % d. Th.). Die reine Säure erhält man durch dreimaliges
Umkristallisieren aus Essigester in Form farbloser Kristalle vom
Schmp. 172—173°.

4,928 mg Subst.	13,720 mg CO ₂	3,080 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₂₀ O ₃ (284,3)	Ber. C 76,03	H 7,09
	Gef. " 76,00	" 6,99

3-Keto-6,8-dimethyl-1,2,3,9,10,10a-hexahydro-phenanthren-essigsäure-(4)
(XVe)

Ausb. 21,8 g (76 % d. Th.). Dreimaliges Umkristallisieren aus Essigester er-
gibt farblose, glänzende Kristalle, die bei 165° schmelzen.

4,807 mg Subst.	13,455 mg CO ₂	3,060 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₂₀ O ₃ (284,3)	Ber. C 76,03	H 7,09
	Gef. " 76,38	" 7,13

3-Keto-6,7,9-trimethyl-1,2,3,9,10,10a-hexahydro-phenanthren-essigsäure-(4)
(XV f)

Ausb. 11,5 g (38 % d. Th.). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Essig-
ester erhält man große, farblose Kristalle vom Schmp. 175—176°.

4,830 mg Subst.	13,545 mg CO ₂	3,240 mg H ₂ O
C ₁₉ H ₂₂ O ₃ (298,4)	Ger. C 76,48	H 7,43
	Gef. " 76,56	" 7,51

3-Keto-6,8,9-trimethyl-1,2,3,9,10,10a-hexahydro-phenanthren-essigsäure-(4)
(XVg)

Ausb. 10,5 g (35 % d. Th.). Die analysenreine Säure schmilzt bei 172—173°
und wird durch dreimaliges Umkristallisieren aus Essigester in farblosen
Kristallen erhalten.

4,734 mg Subst.	13,230 mg CO ₂	3,130 mg H ₂ O
C ₁₉ H ₂₂ O ₃ (298,4)	Ber. C 76,48	H 7,43
	Gef. " 76,29	" 7,40

**3-Keto-6-methyl-1,2,3,9,10,10a-hexahydro-phenanthren-essigsäure-(4)
(XV b)**

6,5 g des von nicht umgesetzter Hydroxymethylen-Verbindung XI b befreiten, rohen, öligen dunkelroten Michael-Adduktes XII b werden in 400 ccm Methanol Wasser (1:1) gelöst und hierzu die berechnete Menge KOH (8 g) gegeben. Unter Stickstoffatmosphäre wird nun 8 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Dann läßt man abkühlen, schüttelt mit Äther die Neutralsubstanzen aus und verdünnt die alkalische wäßrig-methanolische Lösung auf das 1½-fache Volumen mit Wasser. Nach dem Ansäuern mit verd. Salzsäure wird die ölige rotbraune Rohsäure in Äther aufgenommen, die Ätherphase neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird der Äther abdestilliert, der zähflüssige rotbraune Rückstand in Essigester Petroläther (1:1) aufgenommen, mit Tierkohle aufgekocht, abfiltriert und dann das Filtrat in eine Eiskochsalzmischung gestellt. Nach dem Reiben an der Glaswand kristallisiert die Säure in nahezu farblosen Kristallen aus. Zur Reindarstellung wird noch dreimal aus Essigester/Petroläther (1:1) umkristallisiert. Die analysenreine Säure schmilzt bei 146—147° und gibt mit der durch die Stobbe-Kondensation erhaltenen Säure XV b (s. Seite 43) keine Schmelzpunktsdepression. Die Ausb. beträgt 1,4 g (19 % d. Th.).

4,702 mg Subst.	12,970 mg CO ₂	2,880 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₁₈ O ₃ (270,3)	Ber. C 75,53	H 6,71
	Gef. " 75,25	" 6,86

Hexahydro-pyren-Derivate

Allgemeine Darstellungsweise:

In einer Polyäthylenflasche werden je 0,05 Mol der Verbindungen XV (a,b,c,d,e,f,g) mit 200 ccm wasserfreier Flußsäure übergossen. Beim Umschütteln entsteht sofort eine tiefrote Lösung. Man läßt 2 Tage bei 18—20° stehen und bläst dann die Flußsäure mittels eines Luftstromes (Gebläse) oder Stickstoffstromes vorsichtig ab, wobei man am Schluß das Reaktionsgefäß in ein Wasserbad von 30—40° stellt. Den zurückbleibenden dunkelroten Rückstand macht man mit einer verd. Pottaschelösung alkalisch. Um hierbei eine vollständige Neutralisation der Flußsäure zu gewährleisten, zerdrückt man das Reaktionsprodukt mit einem Spatel sorgfältig und läßt solange mit der Pottaschelösung stehen, bis es sich als feines Pulver absetzt (ca. 2 Stdn.). Man saugt ab, wäscht gründlich mit verd. Pottaschelösung, dann mit Wasser und trocknet im Vakuumexsiccator.

5-Keto-7-hydroxy-1-methyl-1,2,2a,3,4,5-hexahydro-pyren (XVI a)

Ausb. 10,7 g (85,4 % d. Th.). Das graugrüne Rohprodukt wird 4 mal aus 50-proz. Äthanol umkristallisiert. Man erhält schwach grün gefärbte, feine Kristalle vom Schmp. 230° (Kupferblock), die sich unter Dunkelfärbung zersetzen.

4,947 mg Subst.	14,610 mg CO ₂	2,890 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₁₆ O ₂ (252,3)	Ber. C 80,92	H 6,39
	Gef. " 80,60	" 6,54

5-Keto-7-hydroxy-8-methyl-1,2,2a,3,4,5-hexahydro-pyren (XVI b)

Das hellbraune Rohprodukt liefert nach dem Umkristallisieren aus Anisol und anschließendem Waschen mit wenig Methanol ein gelbgrünes Pulver, das bei 232° (Kupferblock) unter Dunkelfärbung schmilzt. Ausb. 7,3 g (57 % d. Th.). Zur analysenreinen Verbindung kommt man durch dreimaliges Umkristallisieren aus absol. Äthanol. Gelbgrüne Kristalle, die bei 235—237° (Kupferblock) unter Dunkelfärbung schmelzen.

5,198 mg Subst.	15,430 mg CO ₂	3,010 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₁₆ O ₂ (252,3)	Ber. C 80,92	H 6,39
	Gef. " 80,98	" 6,48

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Man erhitzt etwa 0,3 g Substanz, gelöst in 5 ccm siedendem Methanol, mit 20 ccm schwefelsaurer, methanolischer 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung ca. 5 Min. im Wasserbad. Nach kurzer Zeit fallen dunkelrote Kristalle aus, die abgesaugt und dreimal aus Pyridin/50-proz. Äthanol (2:1) umkristallisiert werden. Dunkelrote glänzende Kristalle, die bei 285° unter vollkommener Verkohlung sich zersetzen (Beginn der Dunkelfärbung bei 275°).

3,019 mg Subst.	0,373 ccm N ₂ (33°/722 Torr)
C ₂₃ H ₂₀ N ₄ O ₅ (432,4)	Ber. N 12,96
	Gef. " 13,09

5-Keto-7-hydroxy-1,8-dimethyl-1,2,2a,3,4,5-hexahydro-pyren (XVI c)

Ausb. 10,3 g (81 % d. Th.). Das graugrüne Rohprodukt wird 3 mal aus Hemellitol umkristallisiert. Man erhält gelbgrüne Kristalle, die unter Dunkelfärbung und Zersetzung bei 243—245° (Kupferblock) schmelzen.

4,793 mg Subst.	14,225 mg CO ₂	2,920 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₈ O ₂ (266,3)	Ber. C 81,17	H 6,81
	Gef. " 81,02	" 6,82

5-Keto-7-hydroxy-8,9-dimethyl-1,2,2a,3,4,5-hexahydro-pyren (XVI d)

Ausb. 11 g (83,3 % d. Th.). Nach dreimaligem Umkristallisieren des hellbraunen Rohproduktes aus o-Xylol wird ein gelbbraunes feinkristallines Pulver erhalten. Schmp. 227—229° (Kupferblock) unter Dunkelfärbung und Zersetzung.

4,681 mg Subst.	13,885 mg CO ₂	2,880 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₈ O ₂ (266,3)	Ber. C 81,17	H 6,81
	Gef. " 81,56	" 6,94

5-Keto-7-hydroxy-8,10-dimethyl-1,2,2a,3,4,5-hexahydro-pyren (XVI e)

Ausb. 11,6 g (87 % d. Th.). Das gelbgrüne feinkristalline Rohprodukt wird 3 mal aus n-Propanol umkristallisiert. Die anfallenden stark lichtbrechenden, gelben, leicht verfilzten Nadeln schmelzen bei 285° (Kupferblock) unter Dunkelfärbung.

4,848 mg Subst.	14,375 mg CO ₂	2,880 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₈ O ₂ (266,3)	Ber. C 81,17	H 6,81
	Gef. " 80,91	" 6,65

5-Keto-7-hydroxy-1,8,9-trimethyl-1,2,2a,3,4,5-hexahydro-pyren (XVI f)

Ausb. 12,4 g (88,8 % d. Th.). Nach zweimaligem Umkristallisieren des grau-grünen Rohproduktes aus o-Xylol erhält man hellgelbe feine Kristalle. Schmp. 245—247° (Kupferblock) unter Dunkelfärbung und Zersetzung.

5,148 mg Subst.	15,335 mg CO ₂	3,400 mg H ₂ O
C ₁₉ H ₂₀ O ₂ (280,4)	Ber. C 81,39	H 7,19
	Gef. " 81,31	" 7,39

5-Keto-7-hydroxy-1,8,10-trimethyl-1,2,2a,3,4,5-hexahydro-pyren (XVI g)

Ausb. 11,3 g (81 % d. Th.). Das gelbgrüne Rohprodukt wird 3 mal aus absol. Benzol umkristallisiert. Hellgelbe glänzende Kristalle, die bei 205—206° unter Dunkelfärbung schmelzen.

4,778 mg Subst.	14,275 mg CO ₂	3,030 mg H ₂ O
C ₁₉ H ₂₀ O ₂ (280,4)	Ber. C 81,39	H 7,19
	Gef. " 81,55	" 7,10

Methyl-pyrene

Allgemeine Darstellungsweise:

Je 2 g der Verbindungen XVI(a,b,c,d,e,g) werden mit 100 g Zinkstaub („Merk p.a.“) innig vermischt. Dann teilt man in etwa zehn gleiche Teile und füllt in zehn schwerschmelzbare Reagenzgläser (18 × 1,5 cm), aus denen man vorher die Luft durch Stickstoff verdrängt hat. Nachdem man nochmals vorsichtig Stickstoff in die Reagenzgläser eingeblasen hat, verschließt man mit einem festen Wattebausch und erhitzt vorsichtig in der eben entleuchteten Bunsenflamme unter langsamem Drehen in fast waagrecht Lage. Sobald sich im kälteren Teil des Glases ein gelb-braunes Kondensat bildet, steigert man die Temperatur bis zur dunklen Rotglut und läßt dann erkalten. Das sich ringförmig absetzende Kondensat erstarrt dabei, meist in kristalliner Form. Man extrahiert, indem man die Reagenzgläser mit Äther füllt, den Zinkstaub aufrührt und nach dem Absitzen den Äther abdekantiert. Auf diese Weise werden 400 bis 500 ccm einer hellgrünen fluoreszierenden Ätherlösung erhalten. Diese trocknet man ca. 30 Min. über Natriumsulfat, filtriert und destilliert anschließend den Äther ab. Der zähe dunkelbraune Rückstand wird in 100 ccm absol. Benzol/Petroläther (Sdp. 60—70°) (1:1) aufgenommen und an 75 g basischem Aluminiumoxyd („WOELM“ Akt. Stufe I) in einer Säule von 20 mm lichter Weite adsorbiert. Anschließend eluiert man mit 300 ccm einer Mischung gleicher Teile absol. Benzol/Petroläther (Sdp. 60—70°). Die Kohlenwasserstoffe gehen dabei ins Filtrat, während dunkelbraune saure Zersetzungsprodukte vom Aluminiumoxyd zurückgehalten werden. Die Filtrate werden jeweils in 3 Fraktionen auffangen und unter der Quarzlampe auf die Intensität der Fluoreszenz untersucht. Dabei wird folgendes beobachtet:

- bis 60 ccm: sehr schwache Fluoreszenz
- von 60—200 ccm: starke Fluoreszenz
- von 200—300 ccm: Abnahme der Fluoreszenz

Die Fraktionen bis 200 ccm werden auf dem Wasserbad eingedunstet und liefern fast farblose, zähflüssige Öle, die nach kurzer Zeit zu farblosen, wachsartigen Produkten erstarren. Eine Ausnahme bildet der nach der

Zinkstaubdestillation von XVIg erhaltene Kohlenwasserstoff, der auch nach dreitägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur nicht fest wird. Die Fraktionen von 200—300 ccm liefern zunehmend gelbliche Produkte. Weiteres Eluieren ergibt nur wenig gelbbraune Öle, die verworfen werden.

Der nach der Zinkstaubdestillation von XVIb erhaltene Kohlenwasserstoff wird, um ein vollkommen reines Produkt zu erhalten, einer zweiten chromatographischen Reinigung unterworfen. Man löst das nach der ersten Reinigung erhaltene Produkt (250 mg) in 30 ccm Petroläther (Sdp. 60—70°), adsorbiert an 30 g basischem Aluminiumoxyd ("WOELM" Akt. Stufe I) in einer Säule von 12 mm lichter Weite und entwickelt mit 300 ccm Petroläther (Sdp. 60—70°).

Im Lichte der Quarzlampe ergibt sich folgendes:

bis 70 ccm: farblos; keine Fluoreszenz; beim Eindunsten kein Rückstand

von 80—300 ccm: farblos; hellblaue Fluoreszenz; beim Eindunsten der Lösung hinterbleiben farblose, fettige, eisblumenartig angeordnete Kristalle vom Schmp. 46—48°.

Sublimation (150—160° Ölbadtemperatur / 0,1 Torr) und anschließendes dreimaliges Umkristallisieren aus 80-proz. Methanol liefert farblose, glänzende Kristalle, die nach dem Trocknen (34°/13 Torr) bei 58—60° schmelzen (Sintern ab 55°).

4,664 mg Subst.
C₁₇H₁₂ (216,3)

16,070 mg CO₂
Ber. C 94,41
Gef. " 93,98

2,450 mg H₂O
H 5,59
" 5,88

Dehydrierung der Zinkstaubdestillationsprodukte zu den entsprechenden Methyl-pyrenen XVII(a,b,c,d,e,g)

Allgemeine Darstellungsweise:

Die nach der Zinkstaubdestillation und einmaliger chromatographischer Reinigung erhaltenen Produkte werden in einem 50 ccm-Spitzkolben (mit Steigrohr) mit ca. 5 mg 10-proz. Pd Kohle vermischt und im Salzbad (KNO₃ + NaNO₃) 2 Stdn. auf 300—320° erhitzt. Man läßt abkühlen (Kolben aus dem Salzbad herausnehmen!) und nimmt den Rückstand in Benzol auf, filtriert vom Katalysator ab und dunstet die benzolische Lösung auf dem Wasserbad ein. Die zurückbleibenden gelben Öle erstarren nach kurzer Zeit, mit Ausnahme von XVIIg, das sich auch nach mehrtägigem Stehenlassen nicht verfestigt. Die Sublimation (160° Ölbadtemperatur / 0,1 Torr) der so erhaltenen hellbraunen Substanzen liefert bei allen dargestellten Kohlenwasserstoffen schwach gelb gefärbte Produkte. Die analysenreinen Kohlenwasserstoffe erhält man durch Umkristallisieren aus Alkoholen.

1-Methyl-pyren (XVIIa)

Ausb. 450 mg (26,3 % d. Th.). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus 80-proz. Äthanol farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 147° (Lit. 4): 147—148°, Lit. 5); 148—149°).

4,973 mg Subst.
C₁₇H₁₂ (216,3)

17,205 mg CO₂
Ber. C 94,41
Gef. " 94,41

2,500 mg H₂O
H 5,59
" 5,63

3-Methyl-pyren (XVII b)

Ausb. 100 mg (5,9 % d. Th.). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol farblose, glänzende Kristalle vom Schmp. 73 ° (Lit. 6) : 71—72 °).

4,682 mg Subst.	16,195 mg CO ₂	2,350 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₁₂ (216,3)	Ber. C 94,41	H 5,59
	Gef. " 94,40	" 5,62

Pikrat: 30 mg reines XVII b werden in 1 ccm heißem absol. Äthanol gelöst und mit 2 ccm einer ebenfalls heißen Lösung der berechneten Menge Pikrinsäure (31 mg) in absol. Äthanol versetzt. Es scheiden sich sofort leuchtend rote Nadeln ab. Man saugt ab, wäscht sorgfältig mit absol. Äthanol und trocknet 30 Min. bei 100°/13 Torr.

Ausb. 28 mg (50 % d. Th.), Schmp. 210° (Lit. 6) : 211—212°).

5,022 mg Subst.	11,360 mg CO ₂	1,560 mg H ₂ O
2,986 mg Subst.	0,263 ccm N ₂ (28°/717 Torr)	
C ₂₃ H ₁₅ N ₃ O ₇ (445,4)	Ber. C 62,02	H 3,39
	Gef. " 61,72	" 3,48
		N 9,44
		" 9,43

2,5-Dimethyl-pyren (XVII c)

Ausb. 150 mg (8,7 % d. Th.). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus 80-proz. Äthanol schwach grün gefärbte, fluoreszierende Blättchen, die bei 107—108 ° schmelzen (Lit. 10) : 98—99 °).

4,442 mg Subst.	15,250 mg CO ₂	2,430 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₄ (230,3)	Ber. C 93,87	H 6,13
	Gef. " 93,72	" 6,12

3,4-Dimethyl-pyren (XVII d)

Ausb. 200 mg (11,5 % d. Th.). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 101—102 ° (Lit. 11) : 103—104 °, Lit. 12) : 103 °).

4,670 mg Subst.	15,960 mg CO ₂	2,670 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₄ (230,3)	Ber. C 93,87	H 6,13
	Gef. " 93,50	" 6,41

3,5-Dimethyl-pyren (XVII e)

Ausb. 250 mg (14,4 % d. Th.). Das Umkristallisieren aus absol. Äthanol ergibt schwach grün gefärbte, lichtbrechende Blättchen, die bei 150—151 ° schmelzen (vgl. Seite 23).

4,698 mg Subst.	16,185 mg CO ₂	2,600 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₄ (230,3)	Ber. C 93,87	H 6,13
	Gef. " 93,99	" 6,19

Pikrat: 30 mg reines XVII e werden in 2 ccm absol. Äthanol gelöst und zum Sieden erhitzt. Zu dieser Lösung gibt man 2 ccm einer ebenfalls heißen Lösung von Pikrinsäure (30 mg) in Äthanol. Nach kurzer Zeit kristallisiert das kupferrote Pikrat in Form leicht verfilzter Nadeln aus, die ab-

gesaugt und gründlich mit absol. Äthanol gewaschen werden. Nach dem Trocknen bei 100°/13 Torr schmelzen die Kristalle bei 206°.

4,963 mg Subst.	11,285 mg CO ₂	1,700 mg H ₂ O
3,151 mg Subst.	0,256 ccm N ₂ (26°/730 Torr)	
C ₂₄ H ₁₇ N ₃ O ₇ (459,4)	Ber. C 62,74	H 3,73 N 9,15
	Gef. " 62,88	" 3,88 " 9,03

2,3,5-Trimethyl-pyren (XVII g)

Nach der Pd/Kohle-Dehydrierung und chromatographischen Reinigung erhält man 80 mg eines farblosen Öles (9,2 % d. Th.), das nicht zur Kristallisation zu bringen ist.

Pikrat: 80 mg des zweimal chromatographisch gereinigten Kohlenwasserstoffs XVII g werden in 5 ccm absol. Äthanol gelöst und in der Siedehitze mit 5 ccm einer Lösung von 85 mg Pikrinsäure (berechnete Menge) versetzt. Beim Abkühlen kristallisieren unter Reiben an der Glaswand lange kupferrote, leicht verfilzte Nadeln vom Schmp. 204—205° aus.

3,931 mg Subst.	9,050 mg CO ₂	1,460 mg H ₂ O
3,246 mg Subst.	0,252 ccm N ₂ (24°/737 Torr)	
C ₂₅ H ₁₉ N ₃ O ₇ (473,4)	Ber. C 63,42	H 4,05 N 8,88
	Gef. " 62,92	" 4,16 " 8,65

2,4,5-Trimethyl-pyren (XVII f)

Ein normales "Supremax-Verbrennungsrohr" (50 cm) beschickt man — beim verjüngten Ende beginnend — wie folgt: 5 cm ohne Füllung/ 0,5 cm lockerer Asbestpfropf/ 3 cm Zinkstaub ("Merk p.a.") Mischung aus 15 g Zinkstaub und 1 g umkristallisiertes 5-Keto-7-hydroxy-1,8,9-trimethyl-1,2,2a,3,4,5-hexahydro-pyren (XVI f)/ 15 cm eines Gemisches (1:1) aus Zinkstaub und gekörntem Bimsstein (Korndurchmesser ca. 1—4 mm)/ 0,5 cm lockerer Asbestpfropf. Das gefüllte Rohr schiebt man in einen elektrischen Verbrennungsöfen, wobei man die Substanzschicht noch herausragen läßt. Durch das beschickte Rohr leitet man nun 10 Min. einen trockenen Stickstoffstrom (KOH-Rohr), um alle Luft zu verdrängen. Während man jetzt den Ofen auf eine Temperatur knapp unterhalb sichtbarer Rotglut bringt, läßt man während 20 Min. einen schwachen Strom gereinigten (KMnO₄-Lösung) und getrockneten (KOH-Rohr) Wasserstoffes durch das gefüllte Rohr strömen. Dann erhöht man die Ofentemperatur auf beginnende Rotglut, wobei die Substanzschicht langsam in den Ofen eingeführt wird. Innerhalb von etwa 30 Min. destilliert in den kalten Teil des Rohres eine Flüssigkeit, die bald zu einer dunkelbraunen Masse erstarrt. Das mit dem Kondensat gefüllte Rohrende wird abgeschnitten, die Substanz in 50 ccm Benzol Petroläther (Sdp. 60—70°) (1:1) gelöst, an basischem Aluminiumoxyd ("WOELM" Akt. Stufe I) adsorbiert und — wie auf Seite 47 ff beschrieben — mit 400 ccm gleicher Teile absol. Benzol/ Petroläther (Sdp. 60—70°) der Kohlenwasserstoff eluiert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird abdestilliert und der zurückbleibende, fast farblose Rückstand in einem 50 ccm-Spitzkolben (mit Steigrohr) mit ca. 5 mg 10-proz. Pd/Kohle im Salzbad (KNO₃ + NaNO₃) bei 300—320° 1 Sde. dehydriert. Nach dem Erkalten nimmt man in 100 ccm Benzol auf, filtriert

vom Katalysator ab und sublimiert den hellbraunen Rückstand i. Hochvak. (160—165° Ölbadtemperatur/0,1 Torr). Man erhält 150 mg einer schwach gelb gefärbten Substanz, die in einem 500 ccm-Dreihalskolben (Schliff-rührer, Rückflußkühler und CaCl₂-Rohr) mit 1 g granuliertem Natrium in 50 ccm absol. Xylol 3 Stdn. unter Rühren auf 75—80° erwärmt wird. Dann läßt man abkühlen und dekantiert die Xylolphase vorsichtig ab. Das Lösungsmittel wird i. Wasserstrahlvak. abdestilliert und der gelb-grüne Rückstand wiederum der Hochvakuumsublimation unterworfen (160—170° Ölbadtemperatur/0,1 Torr). Man erhält 100 mg (11,5 % d. Th.) hellgelbe Kristalle, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus absol. Äthanol schwach gelb gefärbte Blättchen vom Schmp. 80—81° ergeben.

2,386 mg Subst.	8,110 mg CO ₂	1,500 mg H ₂ O
C ₁₉ H ₁₆ (244,3)	Ber. C 93,40	H 6,60
	Gef. " 92,78	" 7,04

2-Carbäthoxy-2-(3-keto-5-carbomethoxy-pentyl)-7-methyl-tetralon-(1) (XIX)

7,7 g 2-Carbäthoxy-7-methyl-tetralon-(1)³³ und 4,8 g mit Hydrochinon stabilisiertes Vinyl-(β-carbomethoxy-äthyl)-keton werden gemischt und bei 0° mit drei Tropfen Triäthylamin versetzt, 1 Stde. bei dieser Temperatur gehalten und dann 3 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Eine anfängliche grüne Färbung der Reaktionsmischung verschwindet nach etwa 3—4 Stdn. und macht einer intensiven Gelbfärbung Platz. Die gelbe viskose Flüssigkeit wird mit 40 ccm Äther aufgenommen und 3 mal mit je 20 ccm verd. Schwefelsäure durchgeschüttelt. Anschließend wird die ätherische Phase 2 mal mit je 20 ccm 20-proz. Kochsalzlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet, dann der Äther abdestilliert und der Rückstand i. Hochvak. fraktioniert. Man erhält 8,6 g (69 % d. Th.) eines zähflüssigen gelben Öles vom Sdp._{0,01} 216—218°.

4,699 mg Subst.	11,620 mg CO ₂	2,780 mg H ₂ O
C ₂₁ H ₂₆ O ₆ (374,4)	Ber. C 67,36	H 7,00
	Gef. " 67,46	" 6,62

3-Keto-6-methyl-10a-carbäthoxy-1,2,3,9,10,10a-hexahydro-phenanthren-essigsäure-(4) (XX)

In einen 250 ccm-Dreihalskolben, der mit Anschützaufsatz, Rührwerk, Thermometer und Tropftrichter versehen ist, tropft man zu einer Lösung von 12 g XIX in 30 ccm absol. Methanol unter Rühren eine Lösung von 1,8 g käuflichem, trockenem Natriummethylat in 50 ccm absol. Methanol innerhalb 20 Min. Die Temperatur soll dabei 26° nicht überschreiten. Nach der Beendigung des Eintropfens rührt man noch kurze Zeit und läßt 15 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Dann entfernt man das Methanol wie auf Seite 43 beschrieben. Anschließend nimmt man mit 70 ccm Wasser auf, befreit von Neutralsubstanzen durch dreimaliges Ausschüt-teln mit je 30 ccm Äther und säuert die wäßrige Phase mit 30 ccm verd. Salzsäure an. Das sich abscheidende gelbbraune Öl nimmt man in Benzol auf, wäscht die Benzollösung mit gesättigter Kochsalzlösung neutral und trocknet über Natriumsulfat. Dann wird abfiltriert, mit etwas Tierkohle aufgeköcht und über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Andern-

tags wird abfiltriert, das Benzol i. Wasserstrahlvak. abdestilliert und der zähflüssige rotbraune Rückstand mit etwas Äther angerieben. Man erhält schwach bräunlich gefärbte Kristalle; die reine Säure gewinnt man durch dreimaliges Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther (Sdp. 60—70°) (1:1). Die anfallenden farblosen Kristalle schmelzen bei 141—142°. Ausb. 8 g (73 % d. Th.).

5,118 mg Subst.
C₂₀H₂₂O₅ (342,4)

13,070 mg CO₂
Ber. C 70,16
Gef. " 69,66

2,910 mg H₂O
H 6,48
" 6,36

2a-Carbäthoxy-5-keto-7-hydroxy-8-methyl-1,2,2a,3,4,5-hexahydro-pyren (XXI)

In einer Polyäthylenflasche werden 11 g 1 mal umkristallisiertes XX mit 150 ccm wasserfreier Flußsäure übergossen. Beim Umschütteln entsteht sofort eine rote Lösung. Man läßt 15 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und bläst dann die Flußsäure mittels eines Luftstromes (Gebläse) oder eines Stickstoffstromes ab (Vorsicht!). Zum Schluß erwärmt man das Reaktionsgefäß in einem Wasserbad von 30—40°. Der Rückstand wird mit einer verd. Pottaschelösung alkalisch gemacht. Um hierbei eine völlige Neutralisation der Flußsäure zu gewährleisten, zerdrückt man mit einem Spatel das Reaktionsprodukt sorgfältig und läßt so lange mit der Pottaschelösung stehen, bis es sich als feines Pulver absetzt (ca. 2 Stdn.). Nun saugt man ab, wäscht gründlich mit verd. Pottaschelösung, dann mit Wasser und trocknet das anfallende gelbgrüne Pulver im Vakuum-exsiccator. Das getrocknete Rohprodukt wird 1 mal aus siedendem Anisol umkristallisiert. Man erhält feine gelbe Kristalle, die für die Weiterverarbeitung genügend rein sind. Ausb. 6,4 g (61,5 % d. Th.); Schmp. 160°. Die analysenreine Substanz erhält man durch dreimaliges Umkristallisieren aus 60-proz. Äthanol des 1 mal aus Anisol umkristallisierten Produktes. Gelbe stark lichtbrechende Kristalle, die im Trockenkreuz bei 100°/13 Torr stark sintern und in eine poröse schwefelgelbe Masse übergehen. Schmp. 163°.

5,370 mg Subst.
C₂₀H₂₀O₄ (324,4)

14,575 mg CO₂
Ber. C 74,05
Gef. " 74,04

2,990 mg H₂O
H 6,22
" 6,23

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: 0,3 g XXI werden, wie auf Seite 46 beschrieben, mit schwefelsaurer methanolischer 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung umgesetzt. Die ziegelroten Kristalle werden abgesaugt und 3 mal aus Pyridin/50-proz. Äthanol (1:1) umkristallisiert. Die dunkelroten glänzenden Kristalle schmelzen bei 270° (Kupferblock) unter Dunkelfärbung.

3,126 mg Subst.
C₂₆H₂₄N₄O₇ (504,5)

0,323 ccm N₂ (28°/729 Torr)
Ber. N 11,11
Gef. " 11,24

Zinkstaubdestillation der Verbindung XXI

2 g XXI vom Schmp. 160° (1 mal aus Anisol umkristallisiert) werden mit 75 g Zinkstaub ("Merk p.a.") innig vermischt und, wie auf Seite 47 ff ausführlich beschrieben, der Zinkstaubdestillation unterworfen. Nach der

chromatographischen Reinigung erhält man ein fast farbloses Öl, das nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur zu einem farblosen, wachsartigen Produkt erstarrt. Ausb. 250 mg (17 % d. Th.); Schmelzbereich 38—42°.

Zur zweiten chromatographischen Reinigung löst man die 250 mg in 30 ccm Petroläther (Sdp. 60—70°), adsorbiert wieder an 30 g basischem Aluminiumoxyd ("WOELM" Akt. Stufe I) in einer Säule von 12 mm lichter Weite und entwickelt mit 350 ccm Petroläther (Sdp. 60—70°). Die fraktioniert aufgefundenen, farblosen Filtrate werden unter die Quarzlampe gebracht, wobei folgendes beobachtet wird:

- bis 70 ccm: keine Fluoreszenz; nach dem Eindunsten kein Rückstand.
 von 80—350 ccm: hellblaue Fluoreszenz; nach dem Eindunsten hinterbleibt eine farblose, wachsartige Substanz vom Schmp. 46—48°.

Sublimation i. Hochvak. (160—170° Ölbadtemperatur/0,1 Torr) und dreimaliges Umkristallisieren aus 80-proz. Methanol liefern farblose, glänzende Kristalle, die nach dem Trocknen (34°/13 Torr) bei 58—60° schmelzen (Sintern ab 55°). Ausb. 200 mg (13,6 % d. Th.).

4,840 mg Subst.	16,660 mg CO ₂	2,650 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₁₂ (216,3)	Ber. C 94,41	H 5,59
	Gef. " 93,73	" 6,12

Dehydrierung des Zinkstaubdestillationsproduktes zu 3-Methyl-pyren (XVIIb)

180 mg des nach der Zinkstaubdestillation und einmaliger chromatographischer Reinigung erhaltenen Produktes werden in einem 50 ccm-Spitzkolben (mit Steigrohr) mit ca. 5 mg 10-proz. Pd/Kohle vermischt und im Salzbad (KNO₃+NaNO₃) 1 Stde. auf 300—320° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Kolbenrückstand in 100 ccm Benzol aufgenommen, von der Pd/Kohle abfiltriert und die Benzollösung auf dem Wasserbad eingedunstet. Das zurückbleibende gelbe Öl erstarrt nach kurzer Zeit. Die Sublimation (160—170° Ölbadtemperatur/0,1 Torr) liefert 120 mg (8,2 % d. Th.) farblose Substanz. Zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol ergibt farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 73°. Der Mischschmp. mit dem auf Seite 49 beschriebenen Kohlenwasserstoff zeigt keine Depression.

4,692 mg Subst.	16,255 mg CO ₂	2,350 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₁₂ (216,3)	Ber. C 94,41	H 5,59
	Gef. " 94,50	" 5,60

Methyl-pyrene XXIV (a,b,c) aus XVI (a,e) und XXVI durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid

a) In einen trockenen 500 ccm-Dreihalskolben, versehen mit Anschützaufsatz, Rückflußkühler (CaCl₂-Rohr), Schlifführer und Tropftrichter, läßt man auf 2 g in 50 ccm absol. Äther suspendierte Magnesiumspäne nach und nach die Lösung von 10 g Methyljodid in 50 ccm absol. Äther fließen. Man wartet nach Zugabe von etwa einem Fünftel der Lösung das Eintreten der Reaktion ab, die sich in der Selbsterwärmung unter Sieden des Äthers äußert. Durch Darunterhalten einer Schale mit

warmem Wasser oder besser durch Eintragen eines Körnchens Jod wird die Reaktion sicher und rasch in Gang gebracht. Bei der Bereitung der CH_3MgJ -Lösung ist es wichtig, die Umsetzung durch zeitweise Kühlung in mäßigen Grenzen zu halten und den Zufluß des Methyljodids so zu regulieren, daß sie immer von selbst eben weitergeht. Ist das Magnesium zum größten Teil gelöst und ein Abflauen der Reaktion zu bemerken, erhitzt man im Wasserbad noch einige Zeit zum Sieden, bis nur noch einige Magnesiumfitter vorhanden sind.

b) Jetzt läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und gibt je 2 g der reinen Verbindungen XVI (a,e) und XXVI, gelöst in 250 ccm absol. Tetrahydrofuran, in rascher Tropfenfolge zu der bereiteten CH_3MgJ -Lösung. Jeder Tropfen ruft eine sichtbare Reaktion hervor unter gleichzeitiger Abscheidung eines hellgelben kristallinen Niederschlages. Nach Beendigung des Eintropfens kocht man noch 2 Stdn. bei $60-65^\circ$ am Rückflußkühler und zersetzt die wieder erkaltete Reaktionsmischung unter gleichzeitiger Außenkühlung mit 50 ccm eiskalter verd. Schwefelsäure. Anschließend gibt man noch 10 ccm 20-proz. Natriumsulfat-Lösung hinzu, trennt die Äther/Tetrahydrofuran-Phasen im Scheidetrichter ab und äthert die mit Kochsalz gesättigte wäßrige Phase noch 5 mal mit je 50 ccm Äther nach. Die Ätherlösungen werden gesammelt, mit gesättigter Kochsalzlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äther/Tetrahydrofuran Gemisches hinterbleiben zähe rotbraune Öle der rohen Alkohole XXIII (a,e) und XXVII, die nicht zur Kristallisation gebracht werden können. Man behandelt daher die Rohalkohole jeweils etwa 30 Min. bei der Temperatur des siedenden Wassers. Hierbei wandeln sich die Rohprodukte XXIII (a,e) und XXVII in hellbraune Öle um, die bei Raumtemperatur zu einer glasigen braunen Masse erstarren. Die auf diese Weise erhaltenen Produkte werden in der Reibschale gepulvert und weiterverarbeitet.

Die Rohalkohole XXIII (a,e) werden der Zinkstaubdestillation — wie auf Seite 47 beschrieben — unterworfen. Nach der chromatographischen Reinigung und Dehydrierung (vgl. Seite 47 ff) werden die hellbraunen Rohkohlenwasserstoffe i. Hochvak. sublimiert (160° Ölbadtemperatur 0.1 Torr). Man gewinnt hellgelbe blättrige Substanzen.

1,5-Dimethyl-pyren (XXIVa)

Ausb. 350 mg (19,2 % d. Th., bezogen auf XVIa). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus 70-proz. Äthanol erhält man farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. $63-64^\circ$.

5,436 mg Subst.	18,685 mg CO_2	3,010 mg H_2O
$\text{C}_{18}\text{H}_{14}$ (230,3)	Ber. C 93,87	H 6,13
	Gef. " 93,82	" 6,20

3,5,8-Trimethyl-pyren (XXIVb)

Ausb. 580 mg (31,9 % d. Th., bezogen auf XVIe). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus absol. Äthanol glänzende, farblose Blättchen, die bei 172° schmelzen (Lit. ¹⁰) : $178-179^\circ$).

4,403 mg Subst.	15,050 mg CO_2	2,550 mg H_2O
$\text{C}_{19}\text{H}_{16}$ (244,3)	Ber. C 93,40	H 6,60
	Gef. " 93,28	" 6,48

2,3,5,10-Tetramethyl-pyren (XXIVc)

Der pulverisierte Rohalkohol XXVII wird zur Dehydratisierung in einem 50 ccm-Spitzkolben (ohne Steigrohr) 1 Stde. im Ölbad auf 180—200° erhitzt. Anschließend nimmt man den Kolben aus dem Ölbad heraus, gibt ca. 5 mg 10-proz. Pd/Kohle hinzu, setzt ein Steigrohr auf und erhitzt jetzt 1½ Stdn. in einem KNO₃/NaNO₃-Bad auf 300—320°. Nach Beendigung der Dehydrierung läßt man erkalten (Kolben aus dem Salzbad herausnehmen), nimmt den Kolbeninhalt in 100 ccm Benzol auf, filtriert vom Katalysator ab, engt die braungrüne fluoreszierende Lösung auf etwa die Hälfte ein und reinigt zweimal an je 50 g basischem Aluminiumoxyd ("WOELM" Akt. Stufe I), wie auf Seite 47 ff. erläutert. Nach der chromatographischen Reinigung erhält man ein hellbraunes Rohprodukt, das nach der Sublimation (160—170° Ölbadtemperatur/0,1 Torr) ein hellgelbes Produkt liefert. Ausb. 120 mg (5,8 % d. Th., bezogen auf XXVI).

Nach dreimaligem Umkristallisieren aus absol. Äthanol schwach gelb gefärbte Blättchen vom Schmp. 164—165°.

4,467 mg Subst.	15,290 mg CO ₂	2,680 mg H ₂ O
C ₂₀ H ₁₈ (258,3)	Ber. C 92,98	H 7,02
	Gef. " 93,40	" 6,72

3-Keto-6,8-dimethyl-1,2,3,4,9,10,10a-octahydro-phenanthren-essigsäure-(4) (XXV)

5 g reine 3-Keto-6,8-dimethyl-1,2,3,9,10,10a-hexahydro-phenanthren-essigsäure-(4) (XVe) werden in 50 ccm absol. Äthanol in der Wärme gelöst, auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 2 g "Woodward-Katalysator" (PdO/SrCO₃)³⁴ versetzt und bei 25° in der Schüttelente hydriert. Berechnete Menge Wasserstoff bei 25° für:

2 g Katalysator :	60 ccm
5 g Säure XVe :	470 ccm
	530 ccm

Nach etwa 2 Stdn. ist das berechnete Volumen (530 ccm) Wasserstoff aufgenommen. Nun filtriert man den Pd/Schwamm und das SrCO₃ ab. Das Filtrat füllt man in einen 100 ccm-Rundkolben und destilliert den Alkohol i. Wasserstrahlvak. ab. Es hinterbleibt ein zähes, farbloses Öl, das nach Kühlung und Anreiben mit etwas Äther eine farblose, pulverige Substanz ergibt. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Essigester erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 207—208°; Ausb. 3,5 g (69,5 % d. Th.).

4,991 mg Subst.	13,780 mg CO ₂	3,360 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₂₂ O ₃ (286,4)	Ber. C 75,49	H 7,74
	Gef. " 75,35	" 7,54

5,7-Diketo-8,10-dimethyl-1,2,2a,3,4,5,5a,5b,6,7-decahydro-pyren (XXVI)

2 g XXV werden mit 50 ccm wasserfreier Flußsäure übergossen und 20 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Die Lösung färbt sich sofort orangerot. Die Aufarbeitung erfolgt wie auf Seite 45 beschrieben.

Ausb. 1,7 g (90 % d. Th.). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Amylalkohol gelbe Kristalle, die bei 241° (Kupferblock) unter Dunkelfärbung schmelzen.

5,345 mg Subst.	15,740 mg CO ₂	3,640 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₂₀ O ₂ (268,3)	Ber. C 80,56	H 7,51
	Gef. " 80,36	" 7,62

3-(2,3,4-Trimethyl-phenyl)- und 3-(3,4,5-Trimethyl-phenyl)-butanol-(1) (XXVIII d + d')

In einem mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler (mit CaCl₂-Rohr) versehenen 1 Ltr.-Dreihalskolben werden 2,25 g Lithium-aluminiumhydrid in 150 ccm absol. Äther zum Sieden erhitzt. Hierzu läßt man innerhalb 45 Min. eine Lösung von 12 g IV(d + d') in 100 ccm absol. Äther tropfen. Anschließend wird 1 Stde. auf dem Wasserbad bei 40—45° unter Rückfluß gekocht. Dann stellt man den Kolben in eine Eis/Kochsalz-Mischung und zersetzt vorsichtig das überschüssige Reduktionsmittel mit 10 ccm eiskaltem Wasser, gibt langsam 50 ccm verd. Salzsäure zu, rührt noch 5 Min. und trennt die Ätherphase ab, während man die wäßrige noch 2 mal mit je 50 ccm Äther extrahiert. Die gesammelten ätherischen Lösungen werden 2 mal mit verd. Pottaschelösung ausgeschüttelt, mit gesättigter Kochsalzlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein schwach gelbes viskoses Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Die Hochvakuumdestillation ergibt 9 g (85 % d. Th.) eines farblosen, dickflüssigen Öls vom Sdp._{0,1} 129—130°.

4,848 mg Subst.	14,430 mg CO ₂	4,530 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₂₀ O (192,3)	Ber. C 81,20	H 10,48
	Gef. " 81,26	" 10,46

1-Butyl-2,3,4-trimethyl- und 1-Butyl-3,4,5-trimethyl-benzol (XXX d + d')

In einen 500 ccm-Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler, gibt man zu 10 g XXVIII(d + d') bei Raumtemperatur allmählich unter Rühren 28 g Phosphortribromid. Ist alles zugetropft, erhitzt man noch solange auf dem Wasserbad, bis sich kein Bromwasserstoff mehr entwickelt. Dann gießt man auf Eis und nimmt das schwere hellgelbe Öl in Äther auf und extrahiert die wäßrige Phase 2 mal mit je 50 ccm Äther. Die vereinigten Ätherlösungen werden mit 3-proz. Natronlauge 5—6 mal durchgeschüttelt, mit einer 20-proz. Kochsalzlösung neutral gewaschen, filtriert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibt ein hellgelbes schweres Öl, das als Rohbromid weiterverarbeitet wird. Ausb. 11 g (85 % d. Th.).

In einem 250 ccm-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit CaCl₂-Rohr) werden 3 g Lithium-aluminiumhydrid in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran suspendiert. Unter schwachem Sieden und gleichzeitigem Rühren tropft man die Lösung von 10 g des Rohbromids in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran binnen 30 Min. zu. Jeder Tropfen ruft eine deutlich sichtbare Reaktion hervor. Ist die gesamte Lösung des Rohbromids zugegeben, kocht man noch 25 Stdn. unter Rückfluß bei 60—70°. Dann läßt man abkühlen, stellt den Reaktionskolben in eine Eis/Koch-

salz-Mischung, zersetzt das überschüssige LiAlH_4 mit 20 ccm Wasser (Vorsicht!) und setzt anschließend noch 100 ccm verd. Schwefelsäure zu. Nach Abtrennung der Tetrahydrofuran-Lösung extrahiert man die wäßrige, mit Kochsalz gesättigte Phase noch 2 mal mit je 50 ccm Äther, wäscht die gesammelten organischen Phasen mit 20-proz. Kochsalzlösung neutral und trocknet über Natriumsulfat. Der nach dem Abdestillieren des Tetrahydrofuran/Äther-Gemisches zurückbleibende, farblose, ölige Rückstand wird i. Wasserstrahlvak. — unter Zusatz von etwas Siliconpaste als Antischaummittel — fraktioniert. Man erhält 6 g (87% d. Th.) einer farblosen, leichtbeweglichen Flüssigkeit von esterartigem Geruch, die bei 118—119°/12 Torr destilliert.

4,688 mg Subst.	15,275 mg CO_2	4,540 mg H_2O
$\text{C}_{13}\text{H}_{20}$ (176,3)	Ber. C 88,56	H 11,44
	Gef. " 88,91	" 10,84

5,6,7-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (XXXIII)

In einen mit einer Eis/Kochsalz-Mischung gekühlten 250 ccm-Dreihalskolben — versehen mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler (mit CaCl_2 -Rohr) — tropft man zu einer eiskalten Lösung von 4,9 g p-Toluolsulfochlorid in 25 ccm absol. Pyridin unter Rühren rasch eine Lösung von 5 g XXVIII(d+d') in 25 ccm absol. Pyridin. Man beläßt 1 Stde. unter Rühren bei Raumtemperatur und gießt anschließend auf 250 g Eis/25 ccm konz. Schwefelsäure. Auf der wäßrigen Phase scheidet sich ein orangefarbenes Öl ab, das man in Äther aufnimmt. Die Ätherphase wird 2 mal mit je 50 ccm verd. Schwefelsäure durchgeschüttelt, mit einer gesättigten Kochsalzlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird in einen 50 ccm Claisenkolben gefüllt und i. Hochvak. fraktioniert. Bei 190—200° Ölbadtemperatur tritt plötzlich eine stürmische Gasentwicklung ein, wobei gleichzeitig eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit in die Vorlage destilliert. An der Kolbeninnenwand setzen sich schwarze Verkohlungsprodukte ab. Nach zweimaligem Fraktionieren erhält man 2 g (43,5% d. Th.) einer farblosen, leichtbeweglichen Flüssigkeit von esterartigem Geruch; Sdp._{0,1} 85—86°.

4,788 mg Subst.	15,705 mg CO_2	4,400 mg H_2O
$\text{C}_{13}\text{H}_{18}$ (174,3)	Ber. C 89,59	H 10,41
	Gef. " 89,54	" 10,28

5,6,7-Trimethyl-naphthalin (XXXIV)

1 g XXXIII werden in einem 50 ccm-Spitzkolben mit ca. 5 mg 10-proz. Pd/Kohle vermischt und im Salzbad ($\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$) 2 Stdn. auf 300—320° erhitzt. Nach dem Erkalten (Kolben aus dem Salzbad herausnehmen!) nimmt man in 100 ccm Petroläther (Sdp. 60—70°) auf, filtriert vom Katalysator ab und fraktioniert — nach dem Abdunsten des Petroläthers — den schwach gelb gefärbten Rückstand i. Hochvak. Man erhält 700 mg (71,5% d. Th.) einer farblosen, öligen Flüssigkeit von charakteristischem Naphthalingeruch; Sdp._{0,1} 109—110°.

4,628 mg Subst.	15,530 mg CO_2	3,480 mg H_2O
$\text{C}_{13}\text{H}_{14}$ (170,2)	Ber. C 91,71	H 8,29
	Gef. " 91,59	" 8,42

Anhang

UV-Absorptionsspektren

Zur Aufnahme der UV-Absorptionsspektren diente ein ZEISS-SPEKTRALPHOTOMETER mit Monochromator M 4 Q (Quarzoptik). Die Wellenlänge λ (m μ) diene hierbei als Abzisse, als Ordinate die dekadische Extinktion E. Aus der Definition der Durchlässigkeit

$$D = \frac{I}{I_0} = 10^{-E}$$

ergibt sich die dekadische Extinktion

$$E = \log \frac{I_0}{I}$$

(I_0 = Intensität des eingetretenen Lichtes

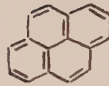
I = Intensität des ausgetretenen Lichtes)

Als Lösungsmittel wurde in allen Fällen 96-proz. reines Äthanol verwendet. Die Messungen erfolgten bei einer Lösungsschichtdicke $d = 1$ cm jeweils gegen das Lösungsmittel. Die genaue Lage der Banden, die aus den Originalkurven abgelesen wurde, ist in den angelegten Tabellen auf den Seiten 28—30 zu finden.

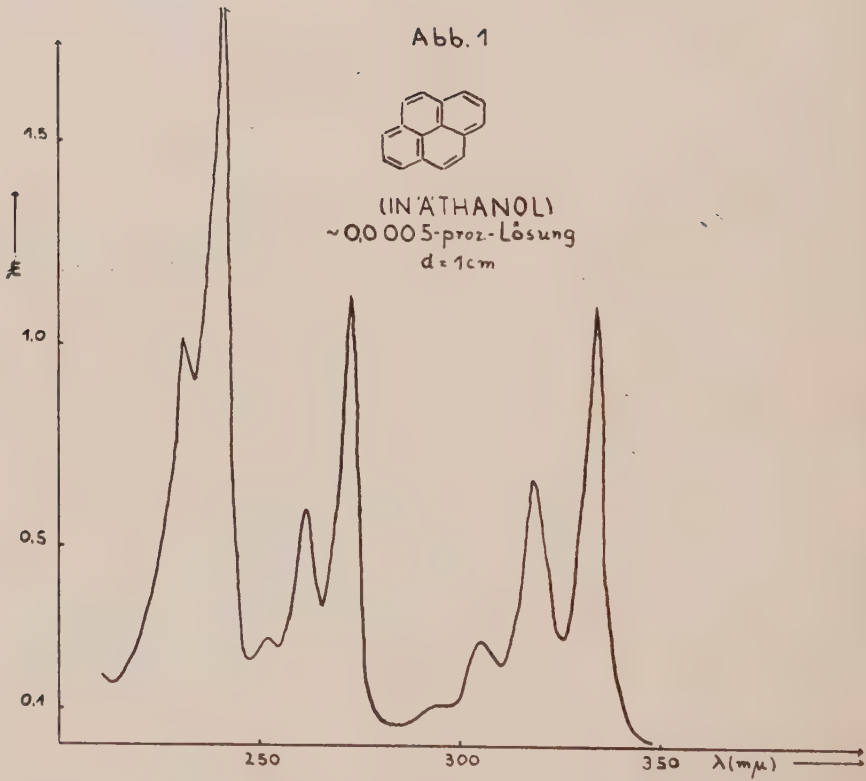
UR-Absorptionsspektren

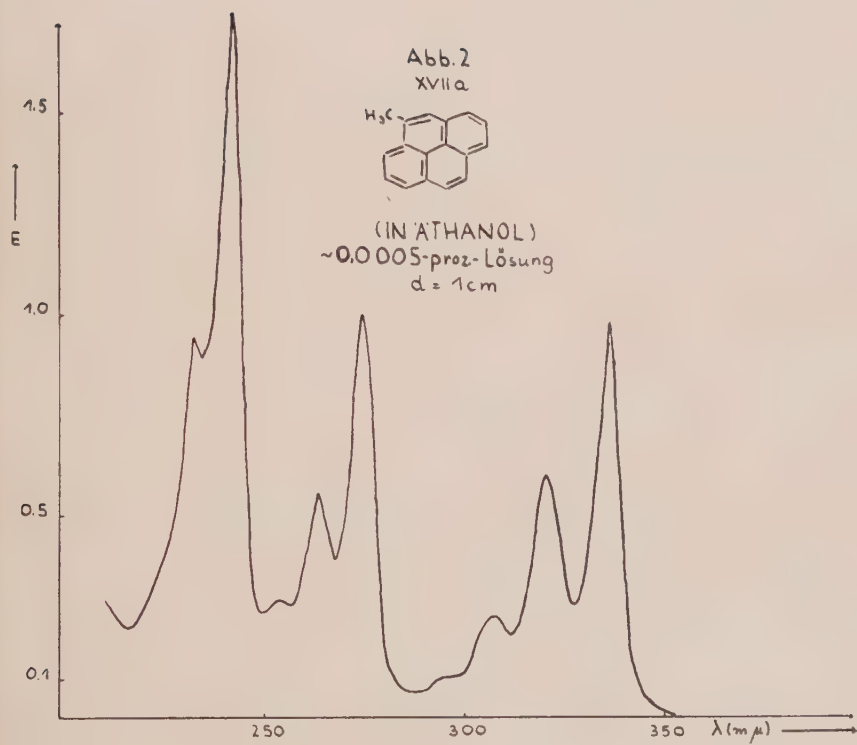
Die UR-Absorptionsspektren wurden mit einem DOPPELSTRAHL-INFRA-ROT-SPEKTROMETER (mit NaCl-Prisma) der Firma E. LEITZ, Wetzlar, aufgenommen. Hierbei ist die Durchlässigkeit (s. obige Definition) gegen die Wellenlänge λ (μ) bzw. Wellenzahl ν (cm^{-1}) aufgetragen. Die genaue Lage der typischen Substitutionsbanden wurde aus den Originalkurven abgelesen und tabelliert (vgl. S. 33 und 35).

Abb. 1



(IN ÄTHANOL)
~0,0005-proz.-Lösung
 $d = 1\text{ cm}$





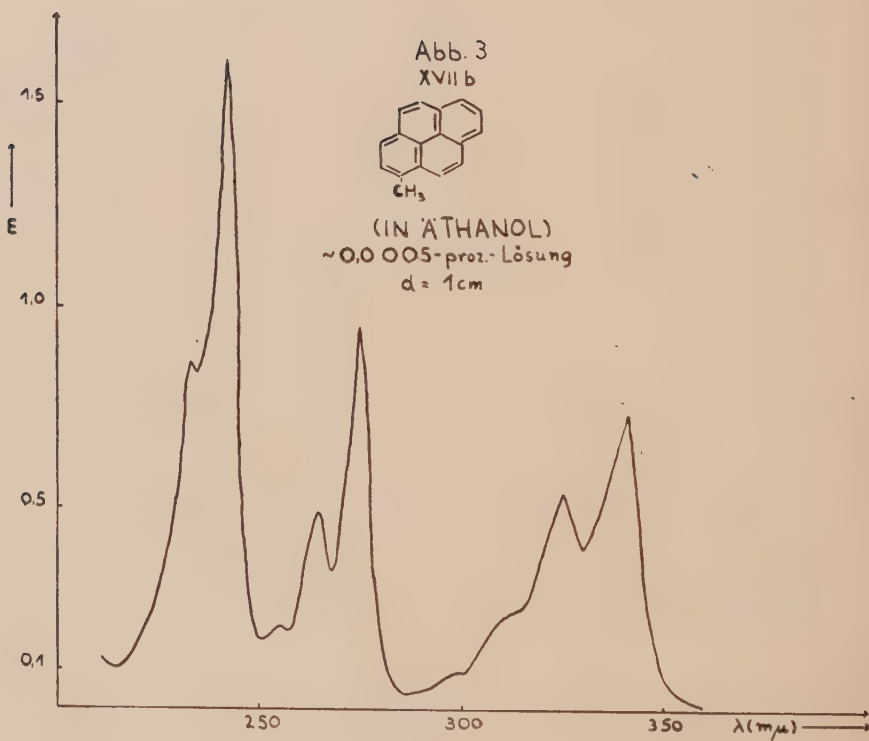
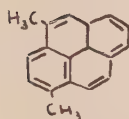
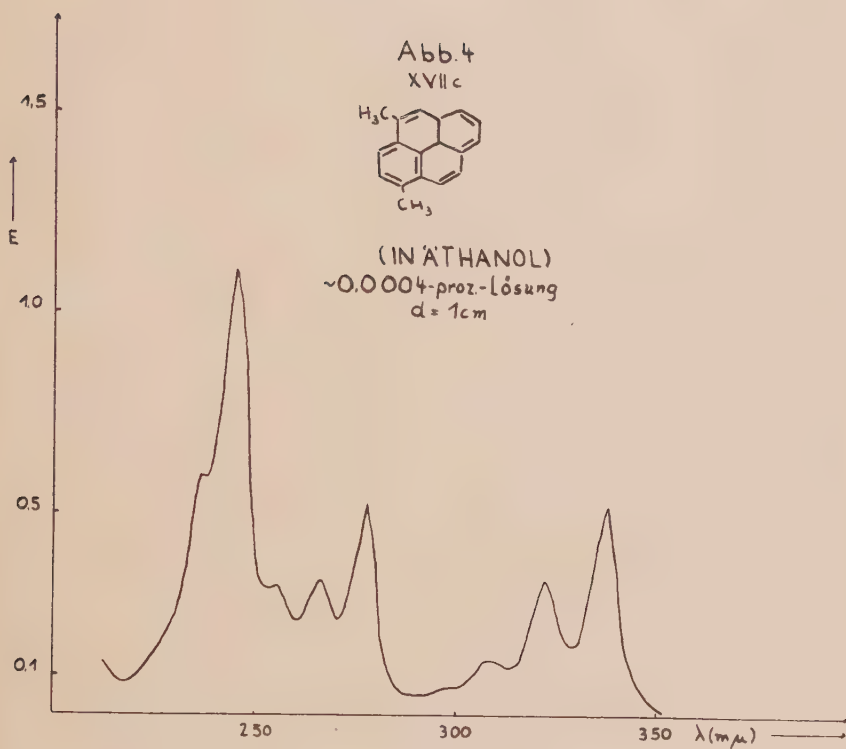


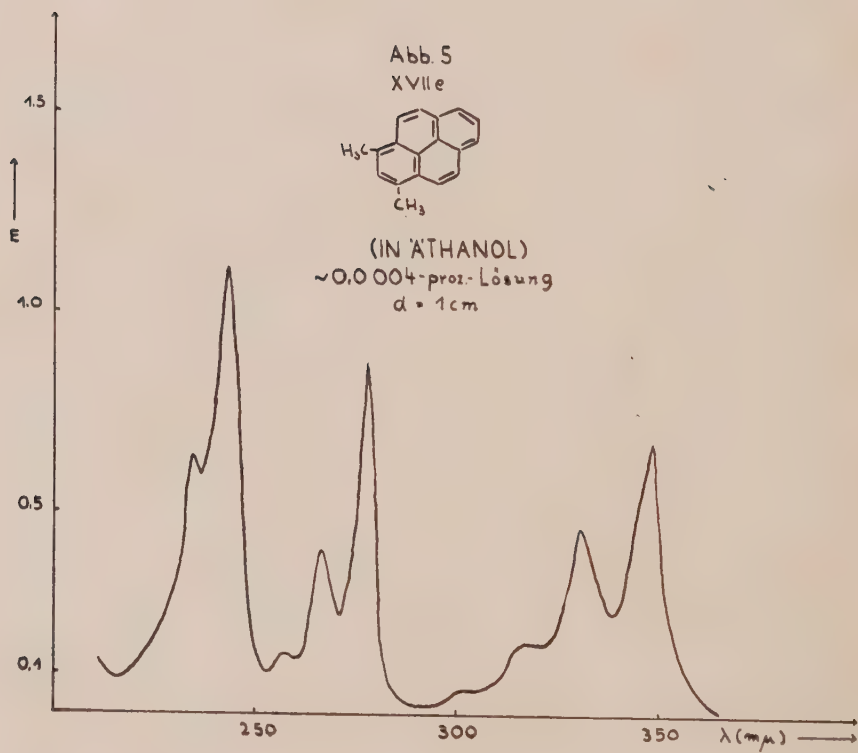
Abb. 4
XVII c



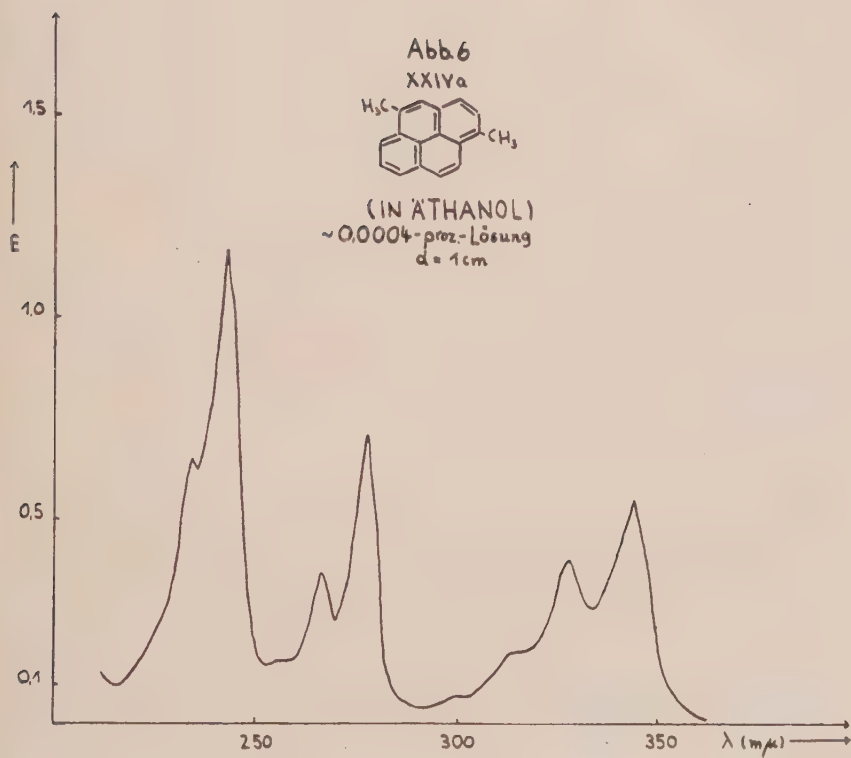
(IN ÄTHANOL)
~0.0004-proz.-Lösung
 $d = 1\text{ cm}$

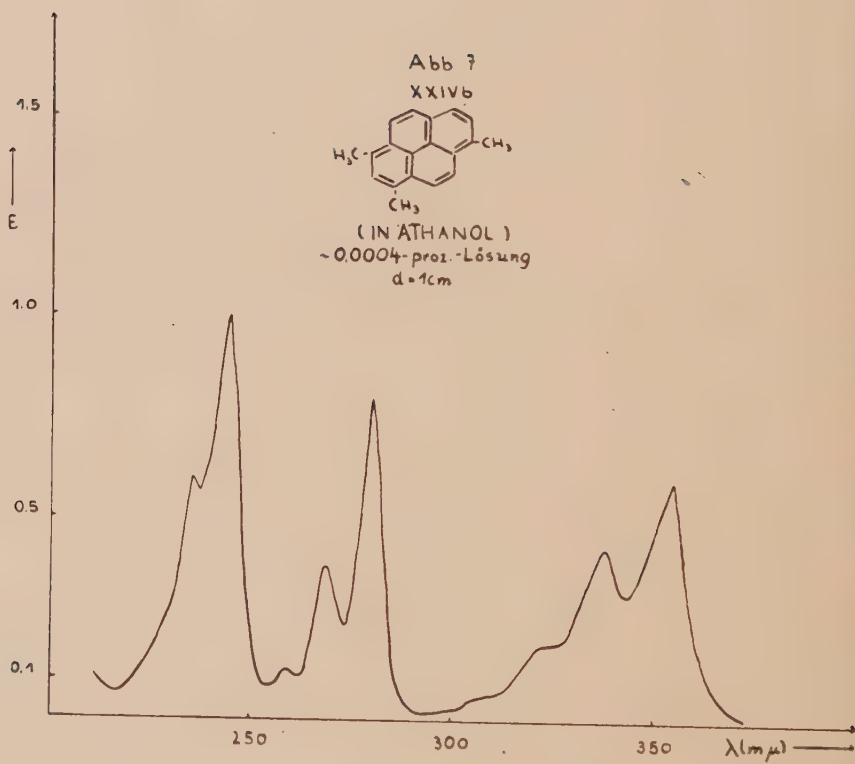


UV-Absorptionsspektrum von 2,5-Dimethyl-pyren



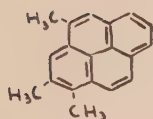
UV-Absorptionsspektrum von 3,5-Dimethyl-pyren



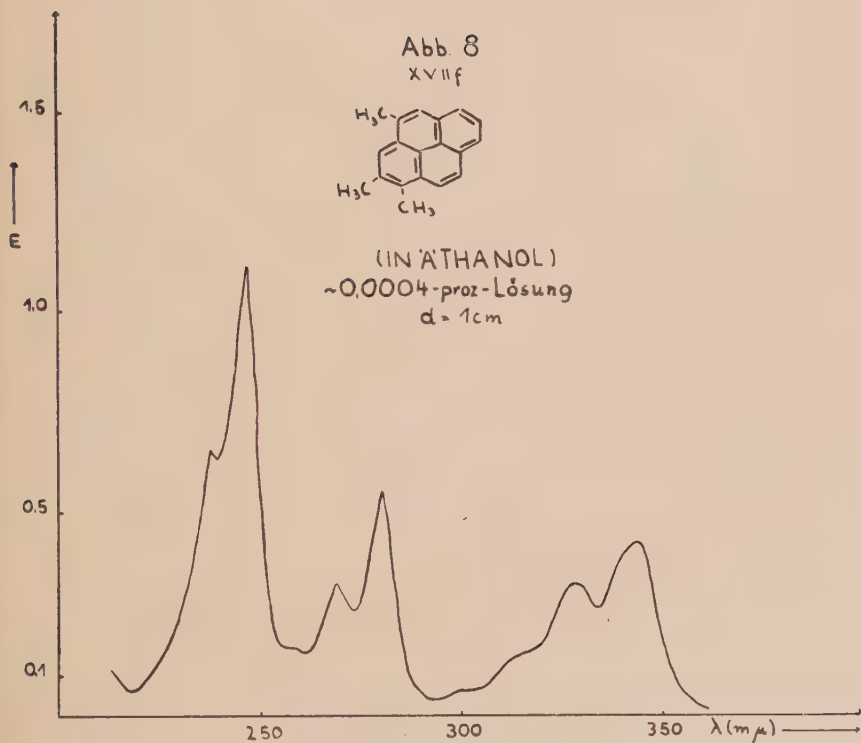


UV-Absorptionsspektrum von 3,5,8-Trimethyl-pyren

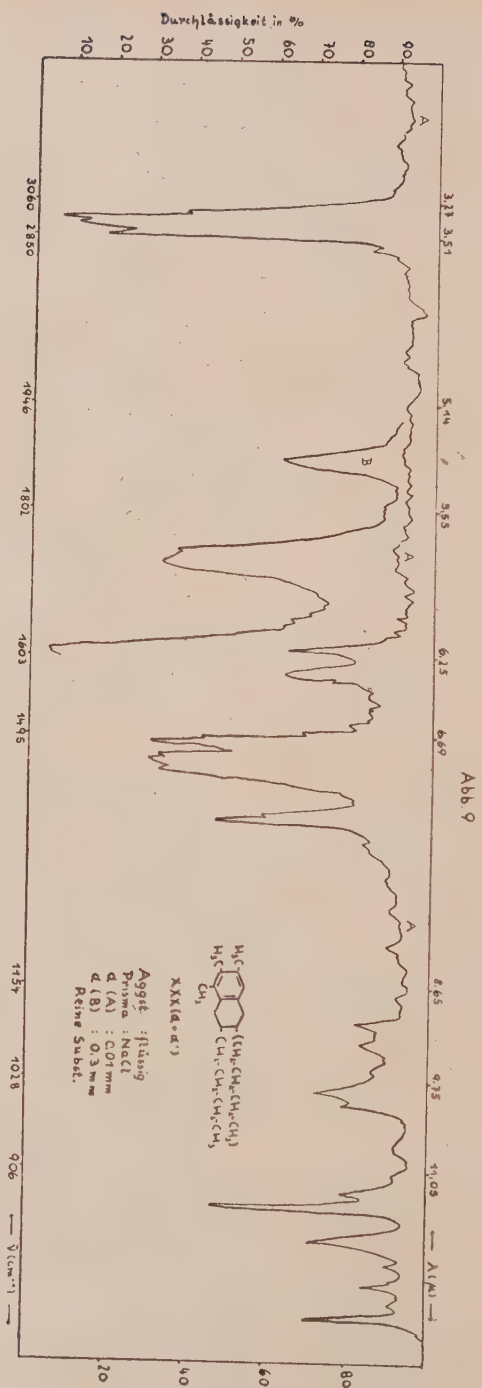
Abb. 8
XV 11 f



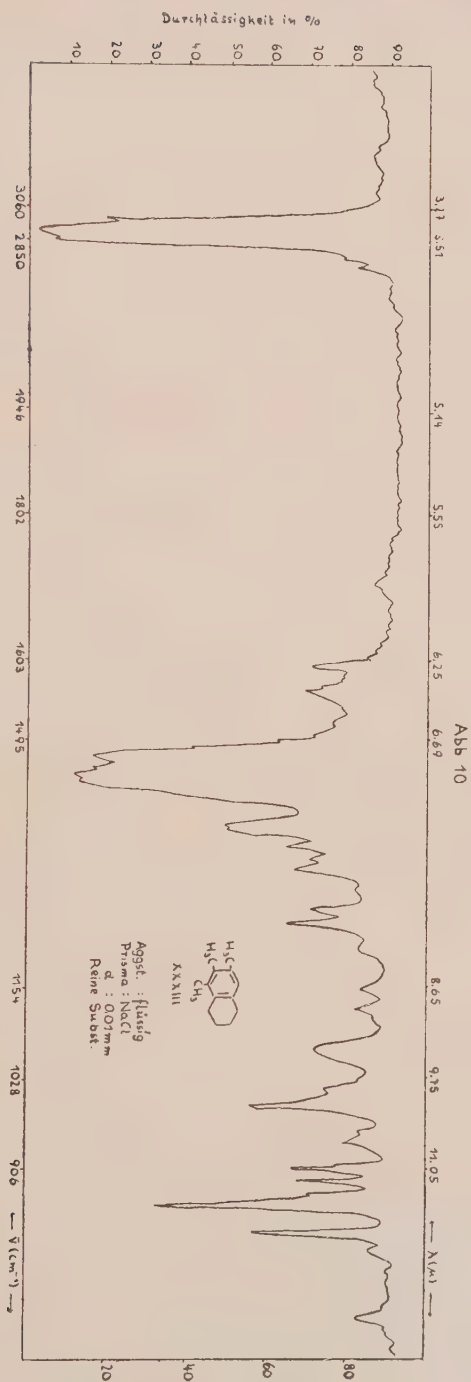
(IN ÄTHANOL)
~0,0004-proz.-Lösung
d = 1 cm



UV-Absorptionsspektrum von 2,4,5-Trimethyl-pyren



IR-Absorptionsspektrum von 1-Butyl-2,3,4-trimethyl- und 1-Butyl-3,4,5-trimethyl-benzol als Isomerenmischung



IR-Absorptionsspektrum von 5,6,7-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin

Lebenslauf

Am 26. August 1931 wurde ich, Siegfried Scheler, als Sohn des Prokuristen Edmund Scheler und seiner Ehefrau Hilda geb. Eichhorn in Unterlauter bei Coburg (Ofr.) geboren. Dort besuchte ich von 1938 bis 1941 die Volksschule und anschließend die Oberrealschule in Coburg, die ich im Juni 1951 mit dem Reifezeugnis verließ. Im Wintersemester 1951/52 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Erlangen, wo ich am 10. Juni 1955 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und am 29. November 1957 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ablegte. Seit dieser Zeit war ich mit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit beschäftigt.

